

# 修士学位論文

## カルコゲナイド原子層における 励起子光物性

指導教員 宮田 耕充 准教授

令和2年1月10日 提出

首都大学東京大学院

理学研究科 物理学専攻

学修番号 18844415

氏名 小島 佳奈

## 学位論文要旨(修士(理学))

論文著者名 小島 佳奈

論文題名：カルコゲナイド原子層における励起子光物性

遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC, 図 1 a) は、その二次元構造や光・電気特性より、近年大きな注目を集めている。特に、TMDC 内の励起子は、高い束縛エネルギーに由来して室温でも安定して存在し、また円偏光を用いて電子の持つバレー自由度が制御可能ななどの観点から基礎・応用研究が盛んに行われている。例えば、励起子ホール効果と呼ばれるベリー曲率に由来する特異な現象の発見や、室温での励起子流のスイッチングなどが報告されている[1]。このような励起子輸送に関する現象の理解と応用には、励起子の長距離輸送に向けた長寿命化と高移動度化が必要である。特に、長寿命化に関しては、TMDC の積層型ヘテロ構造における、空間的に分離した電子とホールの束縛状態である層間励起子が有用である (図 1 b) [2]。しかしながら、一般的に励起子の拡散長や層間励起子の存在に関しては、試料依存性が極めて大きく、その原因についても未だ不明瞭であった。特に、化学気相成長 (CVD) 法で作製された積層型ヘテロ構造では、層間励起子由来の発光が観測されない点が問題となっていた。上記の課題解決に向け、本研究では、CVD 成長した単層 TMDC および積層型ヘテロ構造光学特性における成長基板とキャリア密度の影響の理解を目的とした[3]。

CVD 法により単層  $\text{MoS}_2$  と  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造をシリコン基板表面に合成した。合成後、穴の開いた基板上に転写することで架橋試料を作製した。作製した試料は、ラマン散乱分光、フォトルミネッセンス(PL)分光、電界効果トランジスタ、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡を用いて評価を行った。

図 2 a に示すように、架橋した単層  $\text{MoS}_2$  は、シリコン基板上の単層  $\text{MoS}_2$  より強い発光を示す。シリコン基板上から架橋状態にすることで、PL ピークが高エネルギーシフトし、発光強度が 20 倍増加した。この高エネルギーシフトは、基板によって導入された格子歪みの解消によるものだと考えられる。発光強度増加の原因を調べるため、発光寿命を測定した。図 2b に示すように、架橋状態にすることで、発光寿命が 24ps

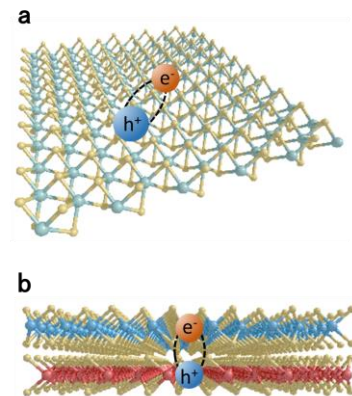


図 1 (a)TMDC 内の励起子と (b)積層型ヘテロ構造における層間励起子のモデル図。

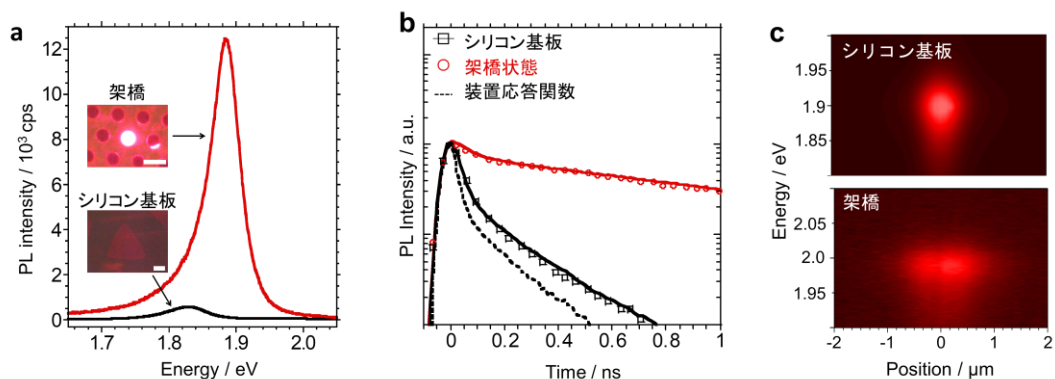


図2 シリコン基板上と架橋状態の単層  $\text{MoS}_2$  の(a)PL スペクトルと PL イメージ、(b)PL 発光減衰プロファイル、(c)PL のエネルギー・空間分解像。

から 370ps と 15 倍程度増加した。発光強度と発光寿命は比例関係があるため、発光強度の増加は、発光寿命の増加が主な原因であると定量的に説明できる。この結果は、基板上では非輻射遷移が支配的であることを示している。また、励起子拡散長の基板依存性を調べた。試料を架橋状態にすることで、励起子の拡散長が約 3 倍増加した (図 2 c)。拡散長  $L$  と発光寿命  $\tau$  は  $L = \sqrt{2D\tau}$  という関係があり、 $\text{MoS}_2$  の拡散係数  $D$  は、架橋状態で  $2.4 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、シリコン基板上で  $4.6 \text{ cm}^2/\text{s}$  と見積もることができる。これより、拡散長の増加も発光寿命の増加が主要な要因であるといえる。

図 3 にシリコン基板上、架橋状態、BN 基板上の CVD 成長した  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造の PL スペクトルを示す。シリコン基板上の試料を架橋するで、1.4~1.7eV 付近に PL ピークが出現する。これらのピークは、BN 上試料と同様に層間励起子に由来するピークである。この結果は、格子歪みの解消と非輻射遷移の抑制が、層間励起子の形成に不可欠であることを示している。

本結果は、TMDC やそのヘテロ構造の励起子光物性における基板の重要性を明らかにしており、TMDC の励起子の理解や応用に向けた基盤となることが期待される。

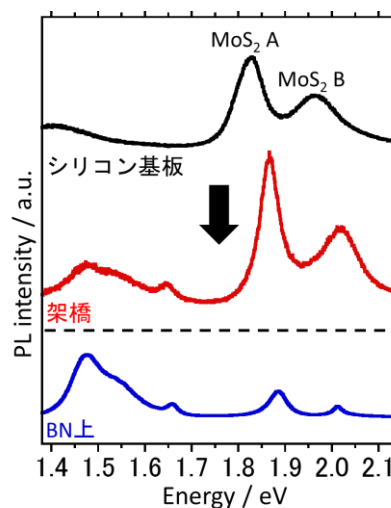


図3 シリコン基板上と架橋状態、BN 上の  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造の PL スペクトル。

- [1] M. Onga, *et al.*, Nat. Mater. 16 1193 (2017)
- [2] D. Unuchek, *et al.*, Nature 560 340 (2018)
- [3] K Kojima, *et al.*, Nanoscale 11 12798-12803 (2019)

## 目次

### 1 序論

- 1.1 励起子
- 1.2 TMDC における励起子の性質
- 1.3 励起子の発光寿命と拡散
- 1.4 TMDC ヘテロ構造
- 1.5 ポテンシャル勾配による励起子拡散長の制御
- 1.6 本研究の目的

### 2 実験手法

- 2.1 TMDC の合成
  - 2.1.1 化学気相成長 (CVD)
  - 2.1.2 有機金属気相成長 (MOCVD)
- 2.2 架橋試料の作製
  - 2.2.1 ポリマーフリー転写
  - 2.2.2 ポリマーを使用した転写
- 2.3 ポリマーで挟んだ試料の作製
- 2.4 真空加熱処理
- 2.5 発光、ラマン分光
- 2.6 励起子の発光寿命の測定
- 2.7 励起子拡散の測定
- 2.8 電子顕微鏡観察

### 3 単層 TMDC と積層型ヘテロ構造の基板依存性

- 3.1 実験
- 3.2 結果・考察
  - 3.2.1 ポリマーフリー転写による架橋単層  $\text{MoS}_2$  の作製
  - 3.2.2 架橋単層  $\text{MoS}_2$  の評価
  - 3.2.3 単層  $\text{MoS}_2$  の励起子発光寿命の測定と評価
  - 3.2.4 単層  $\text{MoS}_2$  の励起子拡散の測定と評価
  - 3.2.5 架橋  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造の評価
  - 3.2.6  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造における歪みの導入
  - 3.2.7 ポリマーで挟んだ  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造の評価
  - 3.2.8  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造の評価

### 4 単層 TMDC におけるキャリア依存性



#### 4.1 実験

#### 4.2 結果、考察

##### 4.2.1 シリコン基板上単層 $\text{MoS}_2$ におけるキャリア制御による拡散、寿命への影響

##### 4.2.2 発光寿命と励起子拡散の関係

### 5 混晶 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ の励起子拡散

#### 5.1 実験

#### 5.2 結果、考察

##### 5.2.1 混晶 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ の評価

##### 5.2.2 混晶 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ における励起子拡散

##### 5.2.3 混晶 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ における励起子拡散のポテンシャル勾配依存性

### 6 結論

### 7 謝辞

### 8 参考文献

### 9 付録

## 1 序論

### 1.1 励起子

反射、吸収、発光のスペクトルなどの半導体の光物性は、励起子の光学応答に大きく影響を受ける[1]。そのため、励起子は長年にわたり研究が行われており、現在も活発に研究が行われている[2, 3]。例えば、**GaAs** において、ボーズ凝縮や超放射などの観測が報告されている[4-6]。励起子は、伝導帯の電子と価電子帯のホールがクーロン相互作用によって水素原子のような束縛状態を持つ準粒子である（図 1.1 a）。エネルギーを与えることにより、価電子帯にある電子が伝導帯へと遷移する。この励起状態から基底状態へと遷移する際に、光子を放出することで発光する。（図 1.1 b）。これを、フォトルミネッセンス（PL）という。

この励起子の発光過程の速度方程式は、

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_r}\right)N(t) - \sum_i \left(\frac{1}{\tau_{nri}(T)}\right)N(t) + G(t)$$

で表わされる。ここで、 $t$ は時間、 $N(t)$ は励起子密度、 $\tau_r$ は、物質固有の発光寿命、 $\tau_{nri}$ は、非発光寿命、 $T$ は温度、 $G(t)$ は、励起子生成率である。これらの励起子の寿命は、発光ダイナミクスを測定する際に、

$$\tau_{obs} = \frac{1}{1/\tau_r + \sum_i 1/\tau_{nr,i}(T)}$$

という式で、励起子発光寿命として求められる。定常状態の場合、

$$\frac{dN(t)}{dt} = 0$$

のため、励起子密度は、

$$N(T) = \frac{1}{1/\tau_r + \sum_i 1/\tau_{nr,i}(T)} G$$

したがって、発光強度は、

$$I_{PL}(T) = N(T) \left(\frac{1}{\tau_r}\right) = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + \sum_i 1/\tau_{nr,i}(T)} G$$

と表わされる。このように、発光強度は励起子発光寿命が大きく関与している。よって、本研究では励起子光物性を調べる上で、PL と励起子発光寿命の測定を行った。

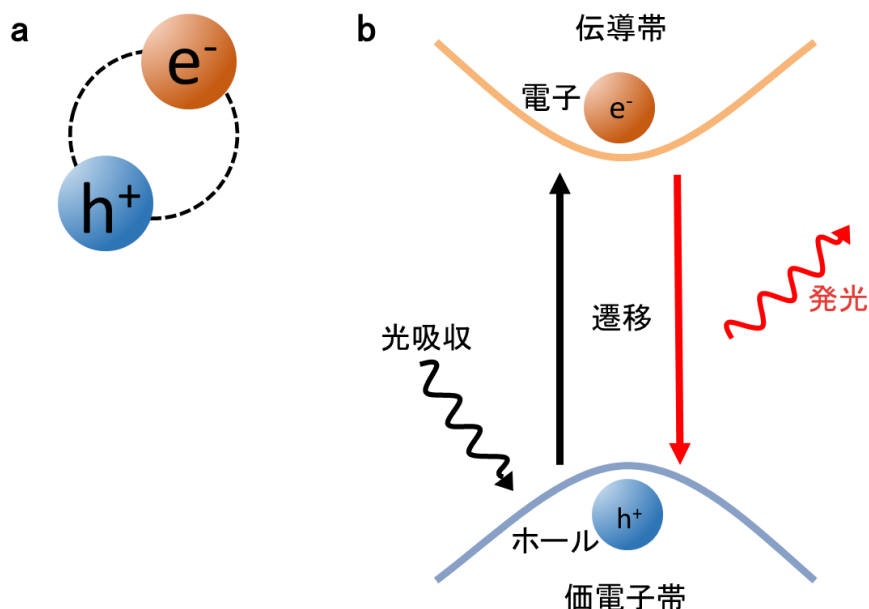


図 1.1 励起子の(a)モデル図と(b)光学遷移の模式図。

## 1.2 TMDC における励起子の性質

本研究では、励起子光物性の研究を行ううえで、遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) を利用した。TMDC の単層はバンドギャップを有した半導体である。TMDC 内で生成された励起子は、量子効果によって励起子の束縛エネルギーは、 $\sim 500$  meV と室温におけるエネルギー $k_B T$  の 25 meV よりも非常に大きい。そのため、室温でも安定して存在できる[7-11]。また、電子二個とホール一個、もしくは電子一個とホール二個の束縛状態である荷電励起子 (トリオン) や、電子二個とホール二個の束縛状態である励起子分子 (バイエキシトン) などのより高次の励起子状態が観測されている (図 1.2 a)。

単層 TMDC における特異な現象として、バレー分極が挙げられる[7-11]。これは、強いスピン軌道相互作用に加えて、空間反転対称性の破れによってスピンの違う二つの  $K, K'$  を固有の円偏光で選択的に励起することが可能である (図 1.2 b)。この特性により、エレクトロニクスやスピントロニクスに次ぐ、バレーを用いた新たな情報の操作であるバレートロンクスが可能となる。また、TMDC の一種である単層  $\text{MoS}_2$  を用いて、励起子が疑似的な磁場であるベリー曲率により進行方向から垂直に曲がる励起子ホール効果が発見された。これらの特徴から、TMDC における励起子を利用した新たな物性や高度な光電子デバイスの開発に期待されている。しかしながら、TMDC には、不均一な引っ張り歪みの導入

や、基板由来の非輻射遷移による発光強度の減少により、物質由来の光学特性を観測することが難しいといった課題がある（図 1.2 c,d）。よって、本研究では TMDC の光学特性の基板依存性を調べた。

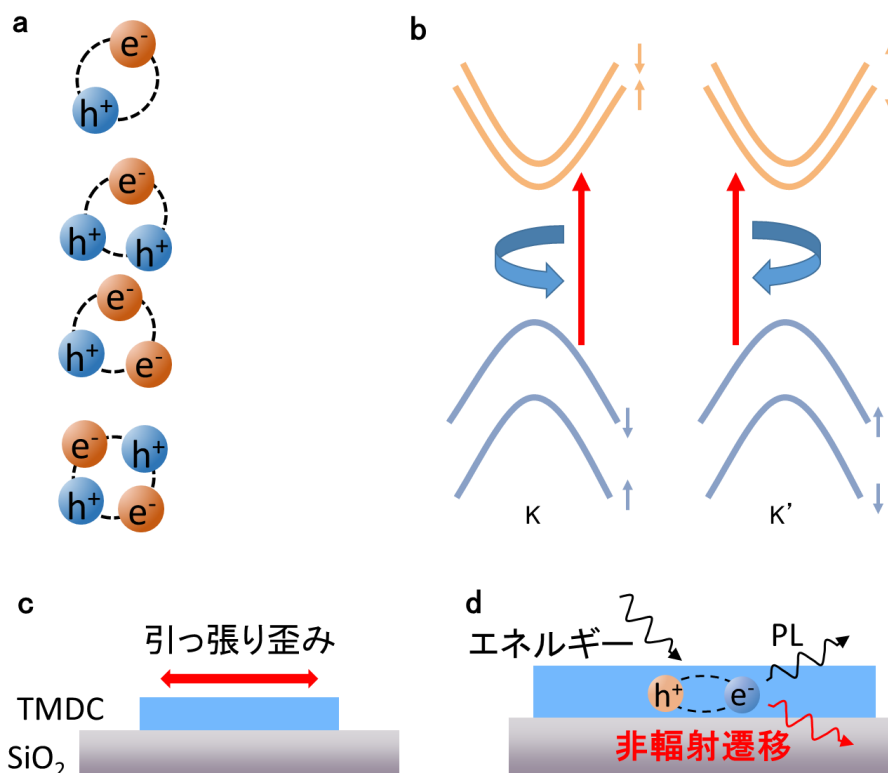


図 1.2 (a) 上から励起子、負と正の荷電励起子（トリオン）、励起子分子（バイエキシトン）のモデル図。(b) K 点、K' 点の光学遷移の模式図。(c,d)CVD 法で作製した SiO<sub>2</sub> 上 TMDC モデル図。

### 1.3 励起子の発光寿命と拡散

前述したように、励起子の発光は、励起子発光寿命に非常に支配的である。励起子発光寿命は、物質固有の発光寿命 $\tau_r$ と、非発光寿命 $\tau_{nr}$ によって構成されている。非発光過程の寄与が全くない完全結晶では、非発光寿命は 0 となるが、実際の結晶では、不純物、欠陥、基板へのエネルギー移動などが存在し、励起子発光寿命に影響を与えることが知られている。そのため、励起子の発光寿命は、試料によって大きく異なり、その原因について多く研究がされている。例えば、強酸処理やキャリア注入による脱ドーブにより、負の荷電励起子を減らし、負の荷電励起子由来の非輻射遷移を抑制するという実験が報告されている。その結果、発光寿命を数十 ps から 5~10ns にするということが報告されている[12, 13]。

試料にレーザーを照射することで生成された励起子は、失活するまで試料内で等方的に

広がり、発光する (図 1.3 a,b)。二次元における励起子拡散は、以下の式で表わされる[14]。

$$n(x,y,t) = L^2 \nabla^2 n(x,y,t) + N \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{\sigma^2}\right)$$

ここで、 $L(= \sqrt{2D\tau})$ は励起子拡散長、 $D$ は励起子拡散係数、 $N$ は定数ある。

TMDC における励起子拡散において、近年では励起子ホール効果の観測などが報告され、励起子の拡散が注目を集めている[15-17]。しかしながら、それらの特異な現象は、励起子の長距離拡散が必要であるが、励起子の拡散長は非常に試料依存性が強く、またその原因が不明瞭なため観測が困難であるという課題があった。そこで本研究は、励起子拡散の基板依存性とキャリア依存性を調べた。

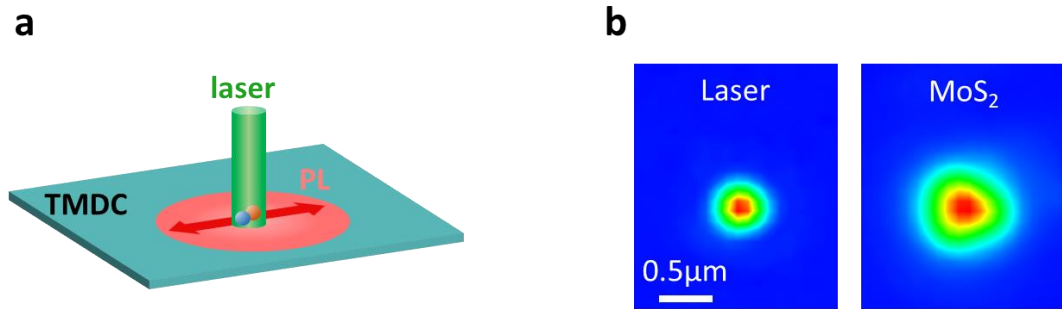


図 1.3 (a)励起子拡散のモデル図。(b)励起子拡散のイメージ。

#### 1.4 TMDC ヘテロ構造

TMDC 原子層におけるヘテロ構造は、単一面内で二種類の原子層が接合している「面内型ヘテロ構造」(図 1.4 a) と、各原子層がファンデルワールス力で積層した「積層型ヘテロ構造」(図 1.4 b) の二種類が存在する。特に、TMDC の積層型ヘテロ構造は、物性を変調できることが報告され近年注目を集めている[18-32]。特に、それぞれの層に存在する電子とホールの結合により形成される層間励起子の研究が盛んに行われている。(図 1.4 b,c)。例えば、最近の研究では、 $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造において長寿命のバレー分極した層間励起子の実現されている[21]。これらの長寿命の層間励起子は、励起子流特性を持つスイッチングデバイスの製造において重要であるため、そのような励起子の超高速ダイナミクスが研究されてきた[22]。しかしながら、CVD 法で通常用いられるシリコン基板上に合成した積層型ヘテロ構造において、層間励起子由来の発光の観測が困難であるという問題があった。この課題解決に向け、本研究では、CVD 成長した積層型ヘテロ構造光学特性における成長基板とキャリア密度の影響の理解を目的とした。

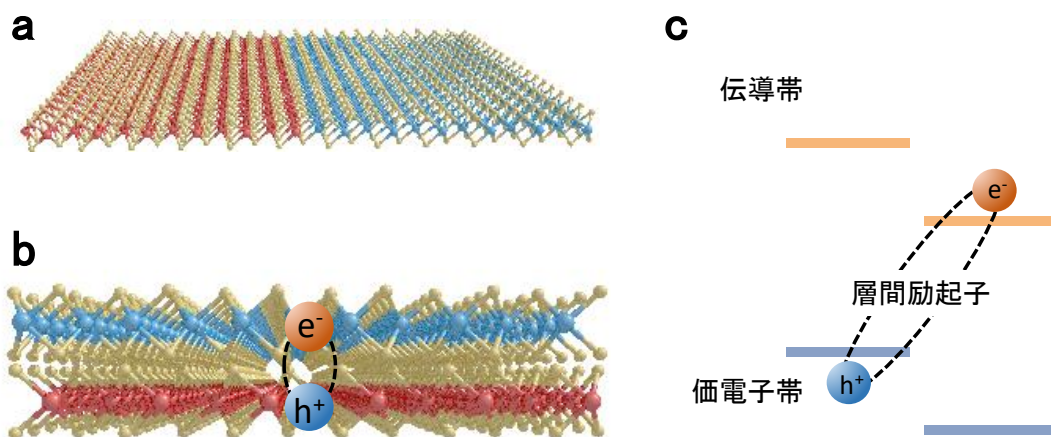


図 1.5 (a)面内ヘテロ構造と(b)積層型ヘテロ構造のモデル図。(c)層間励起子のバンド図

### 1.5 ポテンシャル勾配による励起子拡散長の制御

ポテンシャル勾配により励起子拡散長が、制御することができるとが先行研究で報告されている[22]。積層型ヘテロ構造に対し、垂直に電圧の印加することによりポテンシャル勾配を形成した。ポテンシャル勾配により励起子拡散長が、通常、 $5.4\mu\text{m}$  から  $6.5\mu\text{m}$  に増加した。また、空間的に TMDC の種類が変わる混晶 TMDC は、ポテンシャル勾配を形成することで知られている。[33]。そのため、本研究では混晶 TMDC を利用した励起子の指向性長距離輸送を目指した。

### 1.6 本研究の目的

前述したように、TMDC には固有の光学特性、特に励起子ホール効果により注目を集めている。しかしながら、それらの特異な現象は、励起子の長距離輸送が必要不可欠であるが、励起子拡散長は試料依存性があり、その原因が不明瞭であるという問題があった。

そのため、本研究では以下のことを調べた。

#### 1.単層 TMDC と積層型ヘテロ構造の基板依存性

ここでは、シリコン基板上に合成した単層 TMDC と積層型ヘテロ構造を穴の空いた基板に転写し、架橋試料を作製し、その光学特性を調べた。

#### 2.単層 TMDC のにおけるキャリア依存性

ここでは、単層 TMDC を用いて電界効果トランジスタを作製し、光学特性のキャリア依存性を調べた。

#### 3.混晶 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ の励起子拡散

ここでは、ポテンシャル勾配を持つ混晶  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  を用いて、励起子の指向性長距離輸送を目指した。

これらの研究により、**TMDC** における光学特性の試料依存性の解明を目指した。

## 実験手法

本章では結晶を作製する装置や、結晶の評価に用いた実験装置の概要と主な条件を示している。

## 2.1 TMDC の合成

### 2.1.1 化学気相成長 (CVD)

ここでは、CVD 法による単層、積層型ヘテロ構造 TMDC の合成方法について説明する。図 2.1 a に合成で用いた CVD 装置の写真を示す。本実験では、直径 3 cm、長さ 100 cm のガラス管、電気炉 (AS ONE, セラミック電気炉 ARF-30K) を使用した。電気炉を冷やす際は扇風機を用いた。基板は  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ( $\text{SiO}_2$  の厚さ:285nm) を用いた。用いた原材料を、表 2.1 に示す。

石英管の中に原料や基板を入れて、窒素ガスで石英管内を置換し、合成を行う。

$\text{MoS}_2$  の合成には、基板を電気炉の中央に配置し、 $\text{MoO}_3$  (100mg)、KBr (10~15mg) および硫黄 (2g) を電気炉の中心から上流側に 1、2cm および 30cm のところに配置した (図 2.1 b)。石英管内は 200~250sccm の流速の大気圧窒素ガスで満たした。反応中、電気炉を用いて基板および原材料の温度を 810~820°C に徐々に上げた。設定温度に達すると、硫黄を二つ目の電気炉で 180°C、15 分間加熱し、硫黄蒸気を基板に供給した (図 2.1 c)。合成終了後、直ちに装置全体を扇風機により室温まで冷却した。

$\text{WS}_2$  の合成には、 $\text{MoO}_3$  の代わりに  $\text{WO}_3$  (150~300mg) を使用し、KBr の量を 20mg に増やしたことを除いて、同じ反応条件で行った。

$\text{WS}_2/\text{MoS}_2$  ヘテロ構造は、単層  $\text{MoS}_2$  を合成した基板上に単層  $\text{WS}_2$  を合成することにより作製した。

混晶  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  の合成には、 $\text{WO}_3$  (100 mg) および KBr (10 mg) 粉末を含む 2 つのアルミニウムボートを、基板から上流側に 1 cm および 15 cm (電気炉の外側) に配置した。石英管内は 200sccm の流速の大気圧窒素ガスで満たした。基板と  $\text{WO}_3$  の温度は、電気炉を使用して 20 分間で 800°C まで徐々に上げた。設定温度に達すると、S と Se を二つ目の電気炉を用いて 8 分間で室温から 380°C まで徐々に上げ、硫黄とセレンの蒸気を基板に供給した。電気炉の温度が 300°C に達したとき、外側の  $\text{WO}_3$  と KBr を磁石によって基板の 1 cm 上流に移動した (図 2.1 d)。同時に、石英管は 200sccm の流速の大気圧窒素ガスから 200sccm の流量の  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (1%) ガスに変更した。S と Se に使用した電気炉が 380°C に達した後、4 分間加熱した (図 2.1 e)。合成終了後、直ちに装置全体を扇風機により室温まで冷却した。



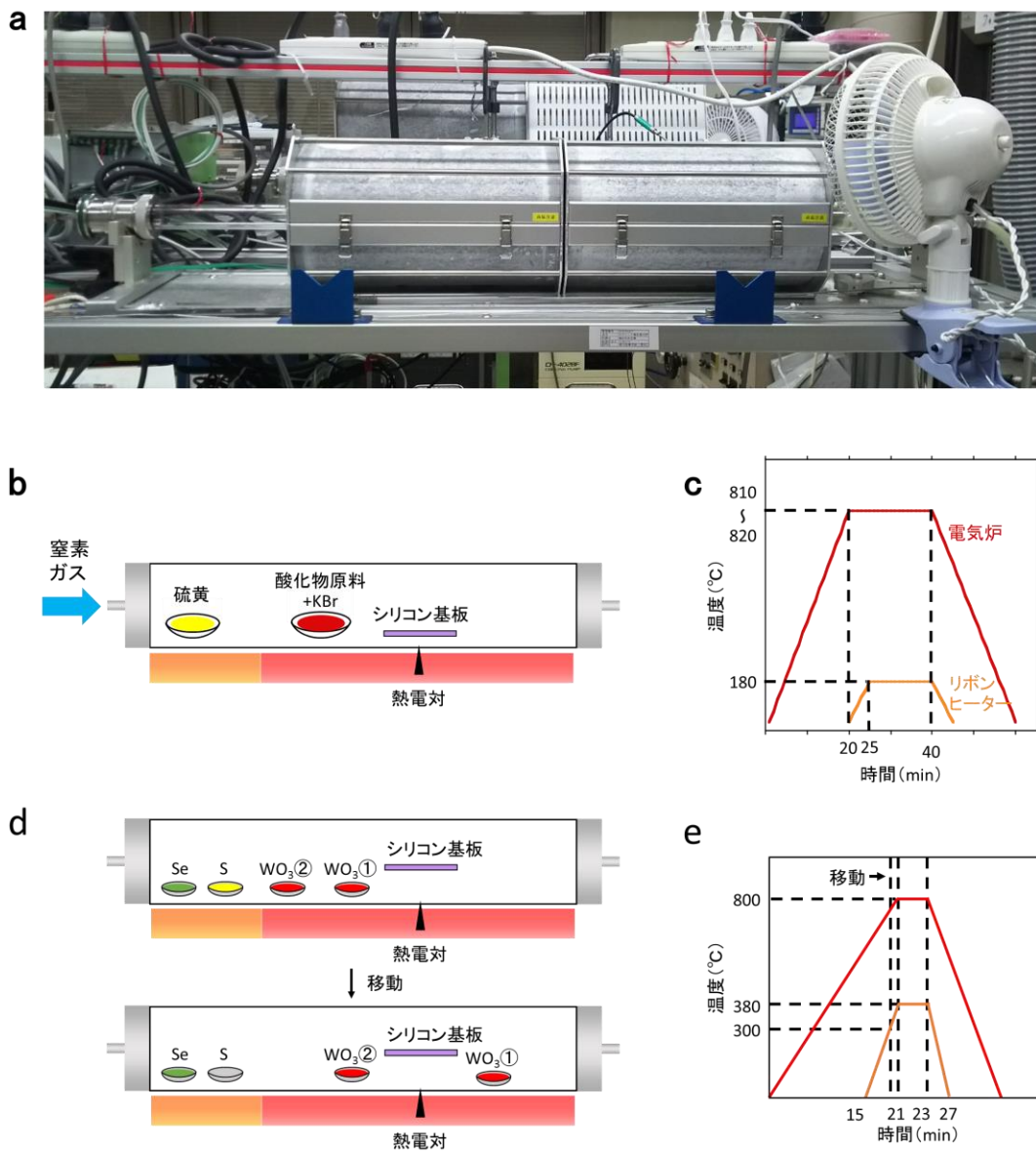


図 2.1 (a)CVD 装置。(b)MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 積層型ヘテロ構造作成時の CVD 装置略図と (c)CVD 合成の時間と温度のグラフ。(d) 混晶 WS<sub>2</sub>(1-x)Se<sub>2x</sub> 作成時の CVD 装置略図と (e)CVD 合成の時間と温度のグラフ。

	原料	メーカー	純度
モリブデン	MoO <sub>2</sub>	アルドリッチ社	99%
タングステン	WO <sub>3</sub>	アルドリッチ社	99%
カルコゲン	硫黄	アルドリッチ社	99.99%
成長促進剤	KBr	アルドリッチ社	99%

表 2.1 合成時に使用した原料。

### 2.1.2 有機金属気相成長 (MOCVD)

ここでは、有機金属気相成長法 (MOCVD 法) による合成方法について説明する。図 2.2 a に合成で用いた MOCVD 装置の写真を示す。本実験では、直径 3 cm、長さ 100 cm のガラス管、電気炉 (株式会社ヒートテック, HT70-300-1) を使用した。電気炉を冷やす際は扇風機を用いた。基板は SiO<sub>2</sub>/Si (SiO<sub>2</sub> の厚さ:285nm) や六方晶窒化ホウ素 (hBN) を用いた。モリブデン原料には (t-BuN=)<sub>2</sub>Mo(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、カルコゲン原料は [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>S、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se、成長促進剤として NaCl (Wako, 純度 99.5 %) KBr (アルドリッチ社, 純度 90 %)、KI (アルドリッチ社, 純度 99 %) を用いた。本実験では、直径 3 cm、長さ 100 cm の石英管の中に原料や基板を入れて、窒素ガスで石英管内を置換し、合成を行う。MoS<sub>2</sub> の合成には、基板を電気炉の中央から 10.5cm に配置し、成長促進剤 (50~200mg) を電気炉の中心から上流側に 12.5cm のところに配置した (図 2.2 b)。石英管内は 598.8~599.4 sccm の流速の大気圧窒素ガス、0.6~1.2 sccm で満たした電気炉を用いて基板および原材料の温度を 750~850℃ に徐々に上げた。設定温度に達すると、原料を供給した。合成終了後、直ちに装置全体を扇風機により室温まで冷却した。WS<sub>2</sub> の合成には、(t-BuN=)<sub>2</sub>Mo(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> の代わりにタングステン原料は (t-BuN=)<sub>2</sub>W(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を使用し、同じ反応条件で行った。

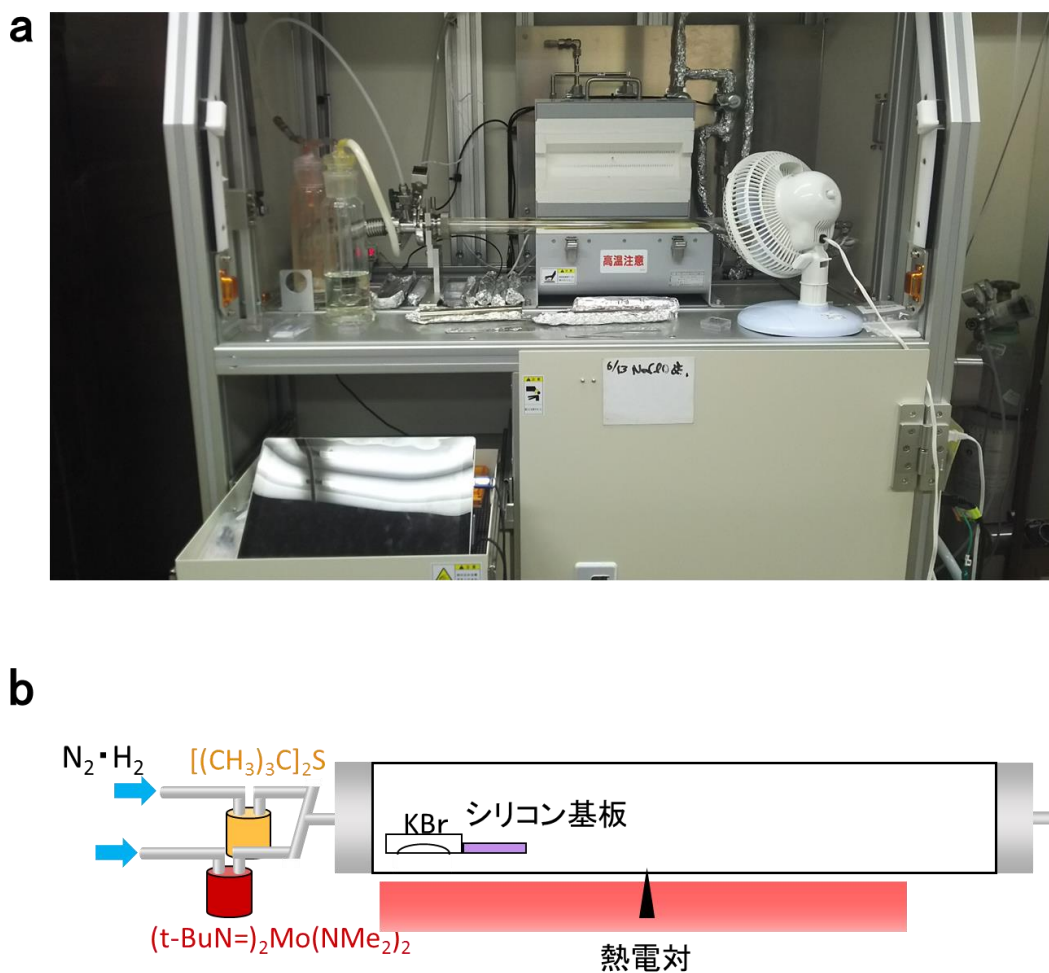


図 2.2 MOCVD 装置の (a) 写真と (b) 略図。

## 2.2 架橋試料の作製

### 2.2.1 ポリマーフリー転写

ここでは、水のみを使用した転写方法について説明する。図 2.3 a に示すように、CVD 法によりシリコン基板上に合成した TMDC 試料の上に透過型電子顕微鏡 (TEM) グリッド (Ted Pella, Inc., 21536-10, hole  $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ) を配置した。その後、水滴を TEM グリッドの側面に滴下した。水が支持基板と TMDC に入り込み、支持基板から TMDC を剥がした (図 2.3 b,c)。その後、TEM グリッドを引き上げることで架橋試料を作製した。

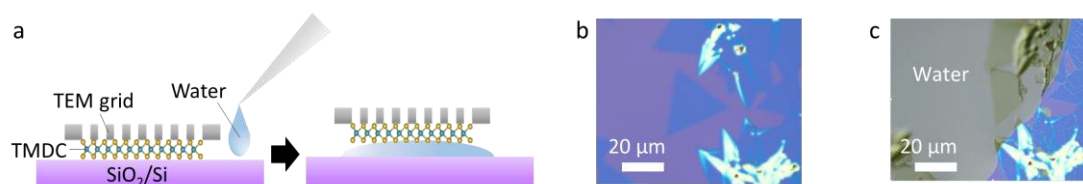


図 2.3 (a)水によるシリコン基板上から TEM グリッドへの転写のモデル図。シリコン基板上に成長した単層 MoS<sub>2</sub> に水を滴下する(b)前、(c)後の光学顕微鏡像。

### 2.2.2 ポリマーを使用した転写

ここでは、使用したポリマーの作製方法とポリマーを使用した転写方法について説明する。ポリメタクリル酸メチル（アルドリッチ社, 10mg）とクロロホルム（Wako, 1mg）とスターラーバーをビンに入れ、スターラー（Pasolina, mini stirrer TR-100）の上に置き、攪拌し、ポリマーを作製した。作製したポリマーを図 2.4 に示すように、CVD 法により合成した TMDC 試料に 1cm<sup>2</sup> の基板に対して 20μl の割合で塗布し、スピンのコーター（株式会社共和理研, K-359S1）を用いてポリマーを薄く広げた。基板を KOH（Wako, 1mol/L）に入れ、シリコン基板を溶かすことで基板から試料を剥離した。その後、純水により KOH を洗浄し、TEM グリッド（Ted Pella, Inc., 21536-10, hole 5μm~10μm）に転写した後、アセトンによりポリマーを溶解することで架橋試料を作製した。

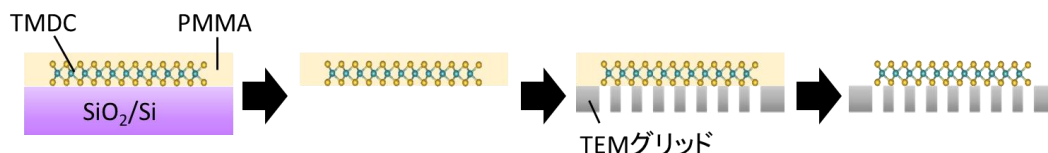


図 2.4 ポリマーによるシリコン基板上から TEM グリッドへの転写のモデル図。

### 2.3 ポリマーで挟んだ試料の作製

ここでは、ポリマーでサンドした試料の作製方法について説明する。ポリマーを図 2.5 に示すように、CVD 法により合成した TMDC 試料に 1cm<sup>2</sup> の基板に対して 20μl の割合で塗布し、スピンのコーター（株式会社共和理研, K-359S1）を用いてポリマーを薄く広げた。ポリマーが塗布された試料の上に熱剥離テープを貼り付け、水につけることで基板から剥がした。試料合成時に使用したシリコン基板とは別の基板に、ポリマーを塗布し、スピンのコーターを用いた薄く広げた。ポリマーを塗布したシリコン基板に、試料のついた熱剥離テープをおき、ホットプレートで 120 度に熱し、熱剥離テープのみを剥がすことで、試料をポリマーでサンドした。

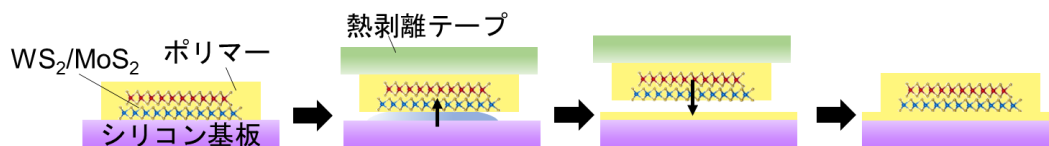


図 2.5 ポリマーでサンドした試料の作製方法モデル図。

## 2.4 真空加熱

ここでは、真空アニールの方法について説明する。図 2.6 に合成で用いた真空アニール装置の写真を示す。本実験では、直径 3 cm、長さ 100 cm のガラス管、プログラム管状電気炉（AS ONE, TMF-700N）を使用した。電気炉を冷やす際は扇風機を用いた。基板は  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ( $\text{SiO}_2$  の厚さ:285nm) を用いた。石英管の中に原料や基板を入れて真空引きし、アニールを行う。基板を電気炉の中央に配置した。石英管内はターボ分子ポンプ排気システム（Pfeiffer Vacuum, Hi Cube 80 Eco）を用いて真空状態にした。石英管内が 0.01Pa 以下になった後、電気炉を用いて基板の温度を 500℃に徐々に上げ、500℃で 60 分間加熱した。アニール終了後、直ちに装置全体を扇風機により室温まで冷却した。



図 2.6 真空アニール装置の写真

## 2.5 PL, Raman

本研究では、 $\text{MoS}_2$  や  $\text{WS}_2$  などの物質を同定する際や、PL 層数を識別する際に顕微ラマン散乱分光器（RENISHAW, inVia,）を用いてラマン散乱分光法により評価した。物質に光を照射すると、光と物質の相互作用により散乱と呼ばれる現象が起こる。散乱光の中には入

射光と同じ波長の光が散乱される弾性散乱であるレイリー散乱と、分子振動により入射光とは異なる波長に散乱される非弾性散乱であるラマン散乱がある。ラマン散乱光はレイリー散乱光より  $10^{-6}$  倍ほどの微弱な光である。ラマン効果は、入射する光子と物質の間にエネルギーの受け渡しがあるために起こる。つまり、ラマン効果による散乱光と入射光のエネルギーの差は、物質内の分子や結晶の振動準位や回転準位、電子準位のエネルギーに対応している。分子や結晶は構造に応じて特有の振動数をもつために、単色光源であるレーザーをもちいてラマン散乱光を測定することにより、物質の同定を行うことができる。その散乱光と入射光の振動数の差は物質の構造により特有の値をとるため、結晶の構造や状態を知るための非破壊分析法として利用されている。物質の電子吸収帯と一致する波長の光を入射すると、共鳴効果により、その電子遷移に共役する振動のラマン散乱光が著しく増大する。これを共鳴ラマン散乱と呼ぶ。本研究では 532 nm の波長をもつレーザー光を用いて、各 TMDC の共鳴ラマン散乱を測定した。それぞれ、主に面外の振動モードである  $A_{1g}$ 、面内の振動モードである  $E_{2g}$  の 2 種類のピークが観測される。図 2.7 に 4 種類の TMDC における固有のピークを示す。

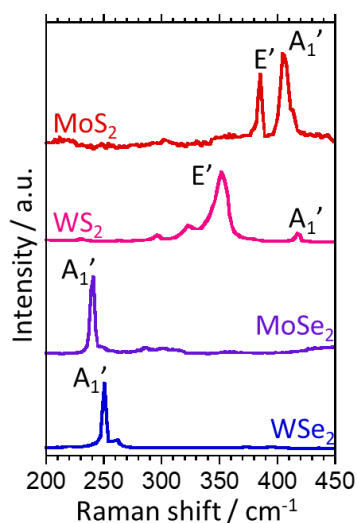


図 2.7  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$  の Raman スペクトル。

## 2.6 励起子の発光寿命の測定

本研究では、試料の励起子発光寿命を測定するため、スーパーコンティニューム白色光源 (YSL Photonics, SC-OEM) によるパルスレーザー(周波数 20MHz、パルス幅 100ps)で励起し、時間相関単一格子計算モジュール (Micro photon devices, SPD-050-CTE) で検出した (図 2.8 a)。図 2.8 b に示すように、パルスレーザーを各種フィルターにより任意の励起強度に調節した。使用したフィルターを表 2.2 に示す。532nm のバンドパスフィルター (THORLABS) によって、532nm のレーザー光のみを透過し、ロングパスダイクロミックミラー (THORLABS) で試料に照射した。レーザー光の反射光と試料の PL 発光は、

600nm のロングパスフィルター（THORLABS、FELH0600）によって、PL 発光のみが時間相関単一格子計算モジュール（Micro photon devices, SPD-050-CTE）に送られ、微弱な光を電圧で読み取ることにより、励起子発光減衰プロファイルを得られる。このようにして得られた実験結果から具体的な励起子発光寿命を求めるため、フィッティングを行った。観測される発光減衰プロファイルは、

$$I_{obs}(t) = \int_{-\infty}^t IRF(u) \cdot I_{PL}(t-u) du$$

と表わされる。ここで、 $I_{obs}$ は観測される発光強度、 $IRF(u)$ は装置応答関数、 $I_{PL}$ は試料の発光減衰である。励起子の速度方程式より求まる発光の減衰関数は、二つの指数関数の和とすることで、

$$I_{PL}(t-u) = C \exp\left(-\frac{t-u}{\tau_1}\right) + (1-C) \exp\left(-\frac{t-u}{\tau_2}\right)$$

と表わされる。ここで、 $C$ は発光寿命 $\tau_1$ がもつ指数関数の割合を示しており、 $0 \leq C \leq 1$ である。 $\tau_{1,2}$ はフィッティングを行うための寿命のパラメータである。これらのフィッティング結果により、励起子発光寿命は、

$$\frac{1}{\tau} = \frac{C}{\tau_1} + \frac{1-C}{\tau_2}$$

と求めることができる。



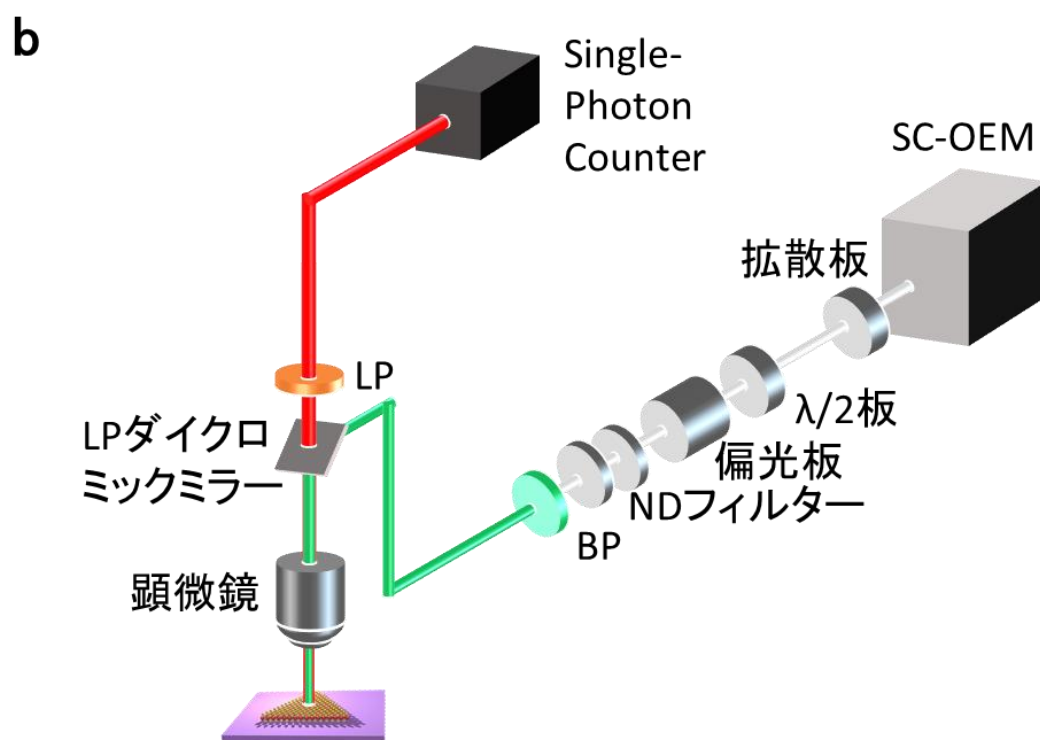


図 2.8 励起子発光寿命の(a)測定装置の写真と(b)光路図



	メーカー	型番
拡散板	THORLABS	ED1-C50-MD
550nm ショートパスフィルター	THORLABS	FES0550
偏光子	THORLABS	SM05PM5
ゼロオーダー波長板	THORLABS	WPH05M-53
ND フィルター	THORLABS	NE02B
ND フィルター	THORLABS	NE03B
ND フィルター	THORLABS	NE04B
ND フィルター	THORLABS	NE05B
ND フィルター	THORLABS	NE06B
ND フィルター	THORLABS	NE10B
ND フィルター	THORLABS	NE20B
ND フィルター	THORLABS	NE30B
ND フィルター	THORLABS	NE40B

表 2.2 使用した各種フィルター。

## 2.7 励起子拡散の測定

本研究では、励起子拡散を測定するため、CW レーザー（KANTUMUSHIKATA, Cobolt 532nm レーザー Samba）と、イメージング分光器（BUNKOUKEIKI, MK-300）、EMCCD カメラ（TOKYO INSTRUMENTS, INC., iXon Ultra）を使用した。各空間分解した画像は、1pixel あたり  $0.104\ \mu\text{m}$  である。図 2.9 に示すように、レーザーを各種フィルターによって任意の励起強度に調節し、ロングパスダイクロミックミラー（THORLABS）で試料に照射した（表 2.2）。レーザー光の反射光と試料の PL 発光は、分光器によって分光し検出器に送られ、励起子拡散像を得た。このようにして得られた実験結果から具体的な励起子拡散長を求めるため観測した励起子拡散プロファイルをガウス関数によってフィッティングを行った。その結果から、励起子拡散長は、

$$L = \sqrt{\sigma_{\text{PL}}^2 - \sigma_{\text{IRF}}^2}$$

より推定することができる。ここで、 $L$ は励起子拡散長、 $\sigma_{\text{PL}}$ は PL の励起子拡散プロファイルの半値幅、 $\sigma_{\text{IRF}}$ はレーザーの励起子拡散プロファイルの半値幅である。励起子拡散係数は、

$$L = \sqrt{2D\tau}$$

より推定することができる。

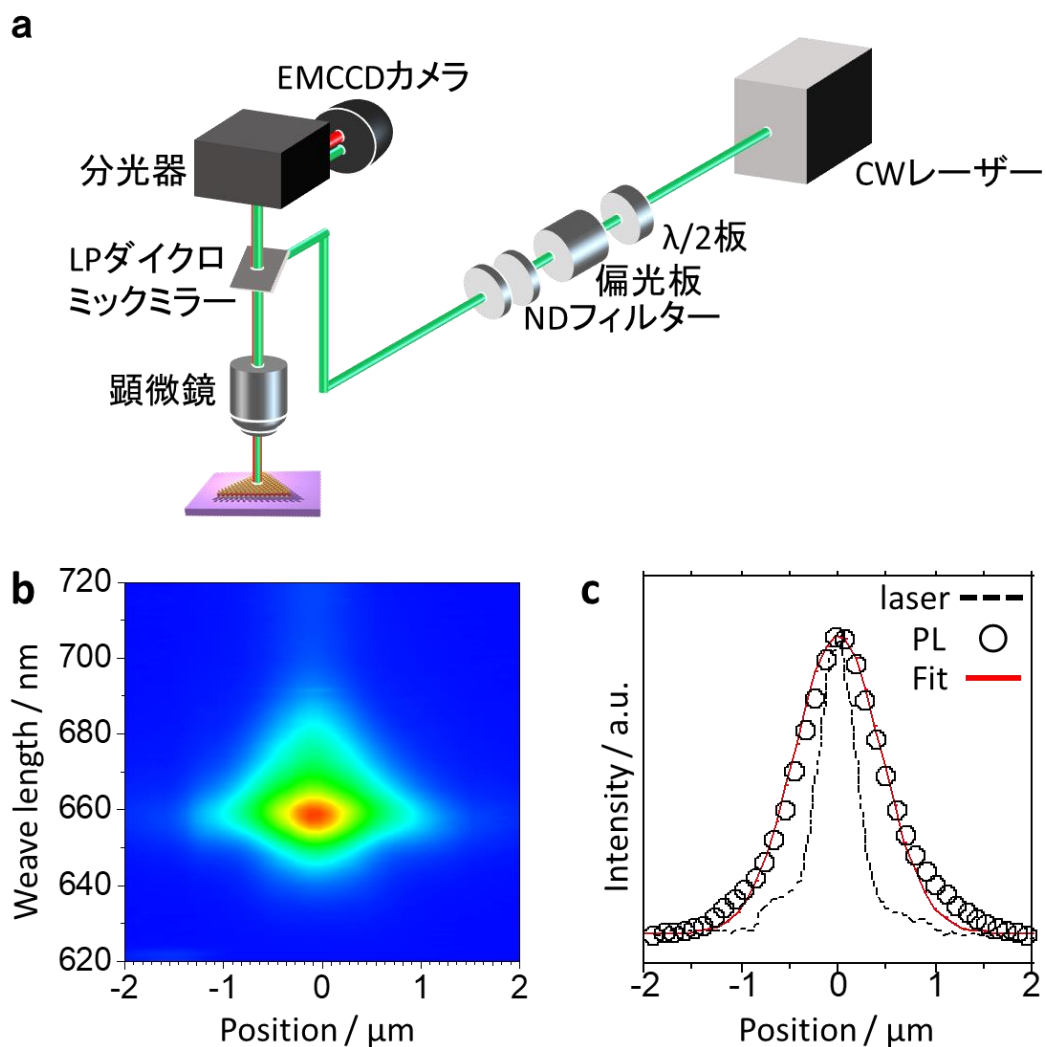


図 2.9 励起子拡散の (a) 光路図と (b) PL のエネルギー・空間分解像、(c) 拡散プロファイル

## 2.8 高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像

120 kV で動作する CEOS ASCOR 補正器を装備した冷陰極電界放出電子銃 (JEM-ARM200F ACCELARM) を使用し、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像を室温で取得した。各 HAADF-STEM 画像のスキャン速度は、1pixel あたり 38  $\mu\text{s}$  である。

### 3 単層 TMDC と積層型ヘテロ構造の基板依存性

#### 3.1 実験

本研究では水のみ転写により架橋試料を作製するため、シリコン基板上に成長した単層  $\text{MoS}_2$  を TEM グリッドに転写し、PL と Raman で評価した。

#### 3.2 結果・考察

##### 3.2.1 ポリマーフリー転写による架橋単層 $\text{MoS}_2$ の作製

図 3.1 a に、シリコン基板上に成長した  $\text{MoS}_2$  単層の光学顕微鏡画像を示す。三角形の結晶は水の滴下後、基板表面から剥離される（図 3.1 b）。この水による剥離は、シリコン基板上の  $\text{MoS}_2$  の結晶のうち半分以上で観察された。通常、 $\text{MoS}_2$  は収縮せず、水面でその結晶形状を維持するは、乾燥中に発生する表面張力により、転写後に破損することがよくある。単層  $\text{MoS}_2$  の場合、架橋単層  $\text{MoS}_2$  の収率は約 5～20% である。水の代わりにアセトンもこの手法に使用できるが、イオン液体は使用できない。また、サファイア基板上で成長した試料では水による剥離が成功しなかった。これらの結果は、成長基板から TMDC が剥離するには、溶媒と基板表面間の親和性によって大きく影響を受けることを示唆している。

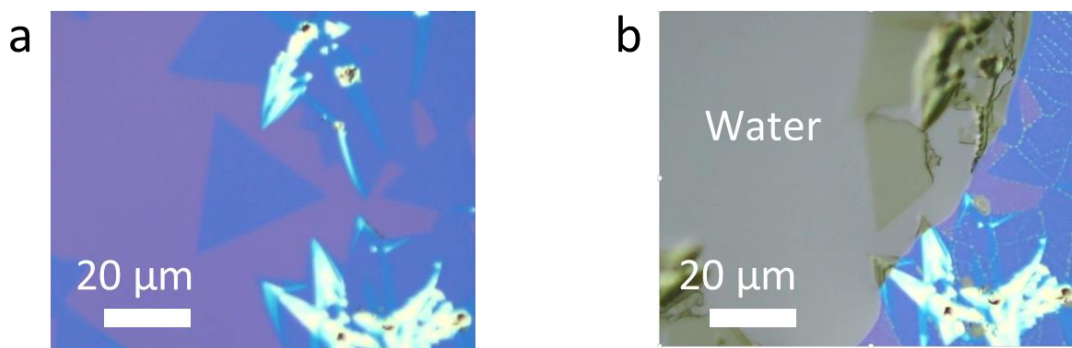


図 3.1 シリコン基板上に成長した単層  $\text{MoS}_2$  に水を滴下する(a)前と(b)後の光学顕微鏡像。

##### 3.2.2 架橋単層 $\text{MoS}_2$ の評価

図 3.2 a,b に、転写前後の単層  $\text{MoS}_2$  の PL イメージを示す。シリコン基板表面に合成した三角形の単層試料は、試料内で均一な PL 強度を示しているが、TEM グリッドに転写された単層試料は、架橋領域でより強い PL 強度を示している。

架橋およびシリコン基板上単層  $\text{MoS}_2$  の PL スペクトルを図 3.2 c に示す。同条件下において、架橋試料の PL 発光強度は基板上の試料と比べ、約 20 倍増加する。この増加は、基板へのエネルギー移動、電荷移動などの非輻射遷移が抑制されたためだと考えられる。架

橋試料、基板上的試料の PL ピークは、それぞれ 1.89eV、1.83eV である。基板上的試料を架橋させることによる PL ピークの高エネルギーシフトは  $\text{SiO}_2$  と  $\text{MoS}_2$  の熱膨張係数の不一致により、CVD 法で作製された基板上的試料に導入された引っ張り歪みの解消が原因である[34]。また、基板による誘電遮蔽効果もまた、単層  $\text{MoS}_2$  の光学特性および電気特性に影響を与える[35, 36]。しかしながら、PL ピークはより誘電率が高くなることで低エネルギーシフトするという過去の研究により、架橋  $\text{MoS}_2$  における高エネルギーシフトを誘電遮蔽効果によって説明することはできない[36]。したがって、単層  $\text{MoS}_2$  を架橋させることによる PL ピークのシフトは、基板による引っ張り歪みの解消したことが原因だと考えられる。この PL ピークの高エネルギーシフトは、水を滴下直後、水面に浮いている単層  $\text{MoS}_2$  でも観測できた (図 3.2 d)。興味深いことに、水中の試料における PL ピークは、低エネルギーシフトする。これはおそらく、スクリーニング効果の変化によるものだと考えられる[37]。架橋状態や水面に浮かんでいる  $\text{MoS}_2$  における PL ピークの位置は、hBN 上に CVD 法で合成した  $\text{MoS}_2$  の PL ピーク位置とほぼ同じである。この結果は、基板から剥離した  $\text{MoS}_2$  において、格子歪みが入っていないことを示す。

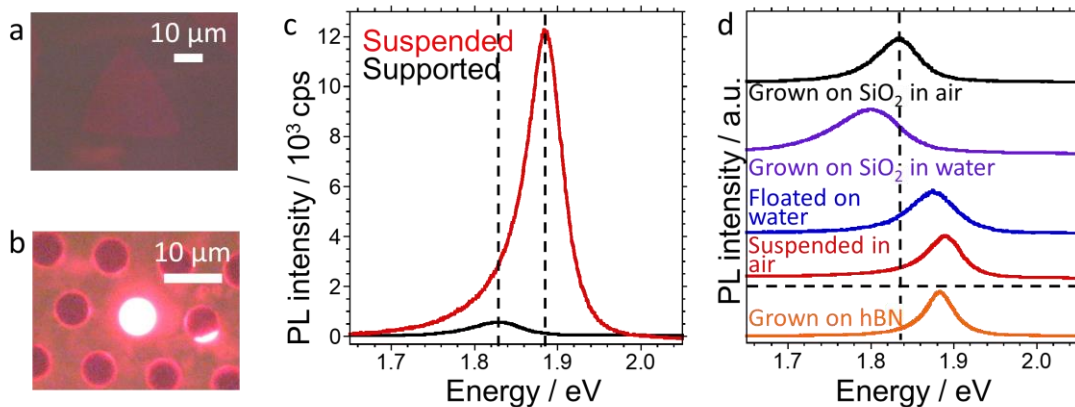


図 3.2 (a)シリコン基板上に成長した単層  $\text{MoS}_2$  および (b) TEM グリッドで架橋した単層  $\text{MoS}_2$  の PL イメージ。 (c) シリコン基板上と架橋した単層  $\text{MoS}_2$  および、 (d) シリコン基板上、水中、水上、架橋、hBN 上の単層  $\text{MoS}_2$  の PL スペクトル。

また、一般的に転写の際にポリマーが利用される。ここでは、ポリマーによる転写で作製した架橋単層  $\text{MoS}_2$  と水のみによる転写で作製した架橋単層  $\text{MoS}_2$  の発光を比較した。図 3.3 に示すように、水のみによる転写で作製した架橋試料の方が、自由励起子による発光 (1.88 eV) が強く、局在励起子による発光 (1.6 eV) が弱い。これはポリマーによる転写で作製した架橋試料では、ポリマーの粒子の残留などによるものだと考えられる。本研究では、架橋試料の作製には、水のみを使用した転写方法を用いた。

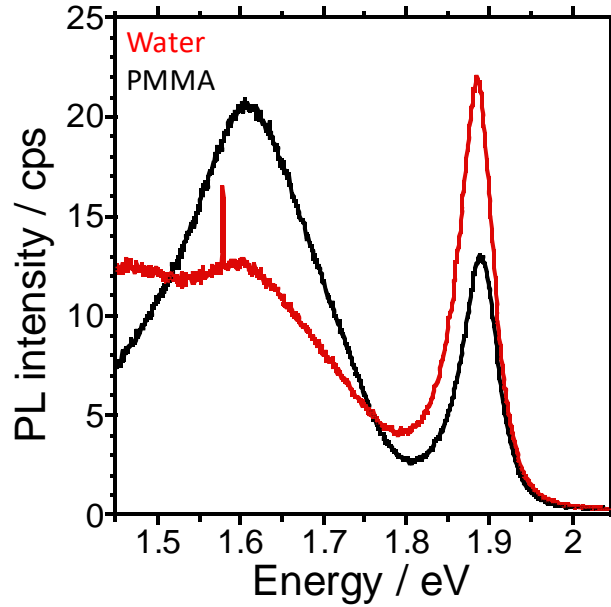


図 3.3 ポリマーと水のみによる転写で作製した架橋単層  $\text{MoS}_2$  の PL スペクトル。

### 3.2.3 単層 $\text{MoS}_2$ の励起子発光寿命の測定と評価

図 3.4 a,b にそれぞれ基板上、架橋状態の単層  $\text{MoS}_2$  の励起子発光減衰プロファイル示す。実験結果から具体的な励起子発光寿命を求めるため、フィッティングを行った。観測される発光減衰プロファイルは、

$$I_{obs}(t) = \int_{-\infty}^t IRF(u) \cdot I_{PL}(t-u) du$$

と表わされる。ここで、 $I_{obs}$ は観測される発光強度、 $IRF(u)$ は装置応答関数、 $I_{PL}$ は試料の発光減衰である。励起子の速度方程式より求まる発光の減衰関数は、二つの指数関数の和とすることで、

$$I_{PL}(t-u) = C \exp\left(-\frac{t-u}{\tau_1}\right) + (1-C) \exp\left(-\frac{t-u}{\tau_2}\right)$$

と表わされる。ここで、 $C$ は発光寿命 $\tau_1$ がもつ指数関数の割合を示しており、 $0 \leq C \leq 1$ である。 $\tau_{1,2}$ はフィッティングを行うための寿命のパラメータである。これらのフィッティング結果により、励起子発光寿命は、

$$\frac{1}{\tau} = \frac{c}{\tau_1} + \frac{1-c}{\tau_2}$$

より求めた。このフィッティングに用いたそれぞれのパラメータの値を、表 3.1 に示す。架橋単層  $\text{MoS}_2$  は、シリコン基板上単層  $\text{MoS}_2$  よりも約 20 倍長い有効再結合発光寿命をもつ。これは、架橋することにより単層  $\text{MoS}_2$  の発光強度が約 20 倍増加したという結果の妥当性を示している（図 3.2 e）。

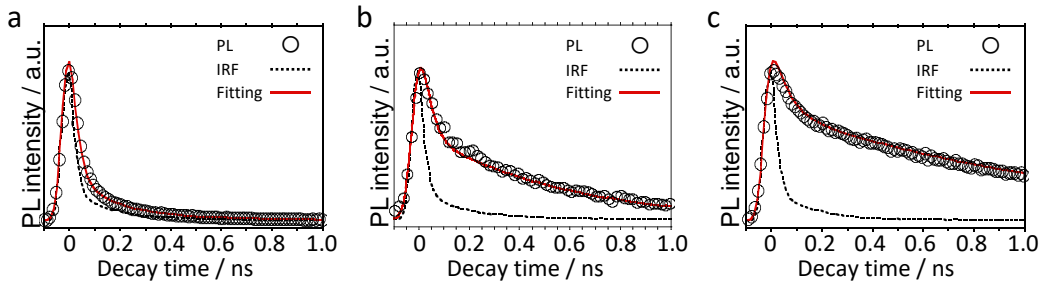


図 3.4 (a)シリコン基板上および、(b)BN 基板上、(c)架橋状態の単層  $\text{MoS}_2$  の励起子発光減衰プロファイル。丸は実験結果、赤い線は畳み込み積分により得られたフィッティング結果を示す。また、装置応答関数（IRF）を点線で表す。

	On $\text{SiO}_2$	On BN	Suspended
$\tau_1$ (ns)	0.020	0.035	0.050
$\tau_2$ (ns)	0.23	0.46	1.1
C	0.98	0.815	0.70
$\tau_{\text{eff}}$ (ns)	0.024	0.11	0.37

表 3.1 図 3.4 a-b における励起子発光減衰プロファイルのフィッティングにおけるパラメータおよび、シリコン基板上と架橋状態の単層  $\text{MoS}_2$  の有効再結合発光寿命  $\tau_{\text{eff}}$ 。

### 3.2.4 単層 $\text{MoS}_2$ の励起子拡散の測定と評価

非輻射遷移の抑制は、励起子拡散を測定することでも確認できる。図 3.5 a-f に PL のエネルギー・空間分解像とそれに対応する励起子拡散プロファイルを示す。励起子の拡散長  $L$  は

$$L = \sqrt{\sigma_{\text{PL}}^2 - \sigma_{\text{IRF}}^2}$$

から推定できる。ここで、 $\sigma_{\text{PL}}$  と  $\sigma_{\text{IRF}}$  は、それぞれ励起子の拡散プロファイルと励起レーザーの拡散プロファイルの標準偏差を示す。そのため、各試料の励起子の拡散プロファイルと励起レーザーの拡散プロファイルをガウス関数でフィッティングした。その結果、架橋  $\text{MoS}_2$  における励起子の拡散長  $0.6 \mu\text{m}$  は、シリコン基板上  $\text{MoS}_2$  の拡散長  $0.2 \mu\text{m}$  の約 3 倍である。また、BN 上における励起子の拡散長  $0.4 \mu\text{m}$  は、シリコン基板上  $\text{MoS}_2$  の約 2 倍であり、架橋状態の方が、BN 基板上の試料よりも励起子拡散長が長い。 $\text{MoS}_2$  励起子拡散定数  $D$  は、

$$L = \sqrt{2D\tau}$$

より、架橋状態の  $\text{MoS}_2$  で  $2.4 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、BN 基板上  $\text{MoS}_2$  で  $7.6 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、シリコン基板上  $\text{MoS}_2$  で  $4.6 \text{ cm}^2/\text{s}$  と推定される。ここで、 $\tau$  は有効再結合発光寿命である[14, 38, 39]。これらの値は同じ桁数であり、先行研究の剥離した単層  $\text{WSe}_2$  ( $2.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ )<sup>31</sup> や単層  $\text{WS}_2$  ( $2.0 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [39] の値と近いため、架橋  $\text{MoS}_2$  で観測される長い励起子拡散は、励起子発光寿命の増加に由来すると考えられる。

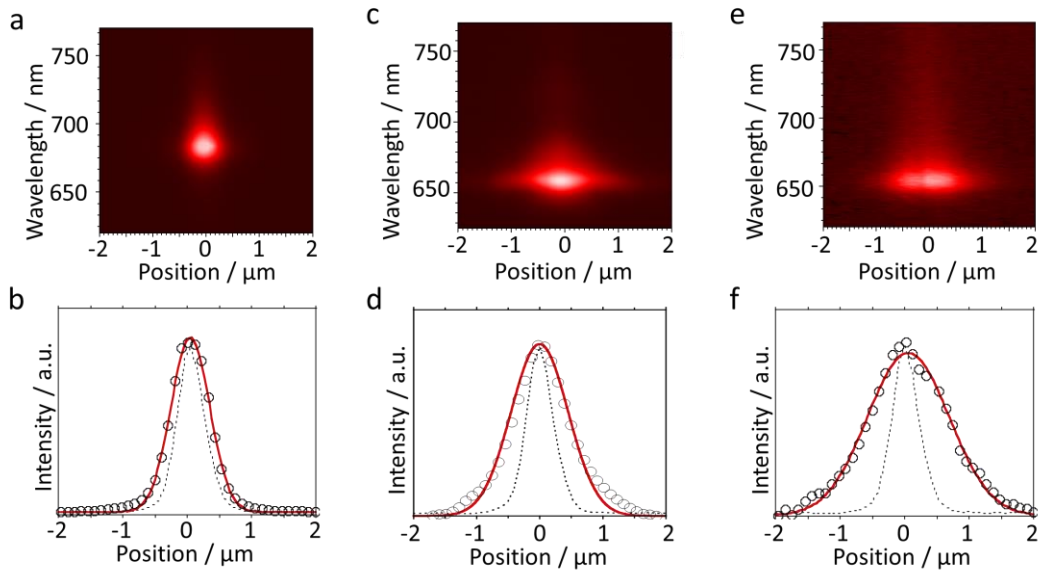


図 3.5 (a, b) シリコン基板上および、(c, d) BN 基板上、(e, f) 架橋状態の単層  $\text{MoS}_2$  の PL のエネルギー・空間分解像とそれに対応する励起子拡散プロファイル。丸は実験結果、赤い線はガウス関数によるフィッティング結果。

### 3.2.5 架橋 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ 積層型ヘテロ構造の評価



図 3.6 に、シリコン基板上に合成し、TEM グリッド上に転写し、架橋状態にした  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造における Raman および PL スペクトルと、hBN 上に合成した  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造におけるスペクトルを示す。 $\text{MoS}_2$  と  $\text{WS}_2$  の存在は、Raman の振動モードによって確認できる。図 3.6 a に示すように、 $\text{WS}_2$  を示す  $\text{E}' + 2\text{LA}$  ピーク ( $356 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{A}'_1$  ピーク ( $417.5 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{MoS}_2$  を示す  $\text{E}'$  ピーク ( $385 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{A}'_1$  ピーク ( $405 \text{ cm}^{-1}$ ) をどの状態の試料でも確認できた[40, 41]。しかしながら、図 3.6 b で示すように、シリコン基板上と架橋試料の PL スペクトルは大きく異なる。 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  が支持基板から除去されると、 $1.4 \sim 1.7 \text{ eV}$  の範囲で最初に存在しなかったピークが現れる。これらのピークは、hBN 表面に直接成長したヘテロ構造の PL ピークと同様に、直接および間接の層間励起子による発光である[23]。 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造を架橋状態にさせることによる層間励起子の PL 発光強度の大幅な増加は、層間結合の強化か、基板による非放射緩和の排除、もしくはその両方によるものと説明できる。

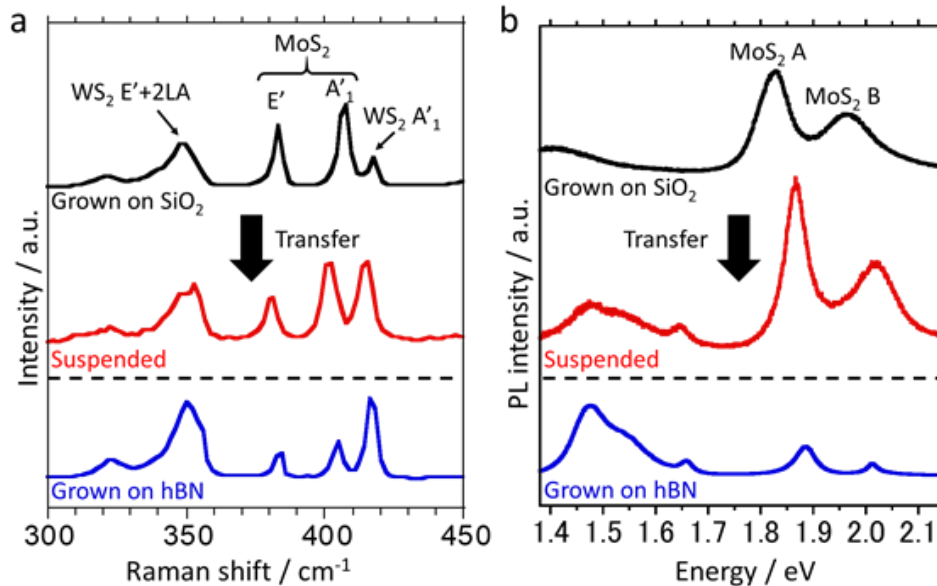


図 3.6 シリコン基板上、架橋状態、hBN 上の  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造における (a) Raman と (b) PL スペクトル。

### 3.2.6 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ 積層型ヘテロ構造における歪みの導入

シリコン基板上の  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造を利用し、CVD 法による積層型ヘテロ構造への歪みの導入について調べた。本研究では、CVD 法でシリコン基板上に合成した  $\text{MoS}_2$  が下部にある  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造と、 $\text{MoS}_2$  が上部にある  $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$  積層型ヘテロ構造、単層  $\text{MoS}_2$  を用意した。図 3.7 に示すように、下部が  $\text{MoS}_2$  となっているヘテロ構造は、それぞれ  $1.84$  および  $1.98 \text{ eV}$  の  $\text{MoS}_2$  の A および B 励起子に由来する PL ピークを観測できる。しかしながら、上部が  $\text{MoS}_2$  となっているヘテロ構造は、これらの 2



つのピークが 1.86 および 2.00 eV に高エネルギーシフトした。この PL ピークのシフトは、下部に単層  $\text{WS}_2$  があることで、上部の単層  $\text{MoS}_2$  に加えられる引張り歪みの減少を示している。この結果は、単層 TMDC に接触する支持基板が単層 TMDC に大きな影響を与えていることを示唆している。このことから、積層型ヘテロ構造において、基板と接している下の層にのみ引張り歪みが導入されることで、スタッキングや 2 つの原子層の層間距離が不均一になり、層間結合が弱まったと考えられる。

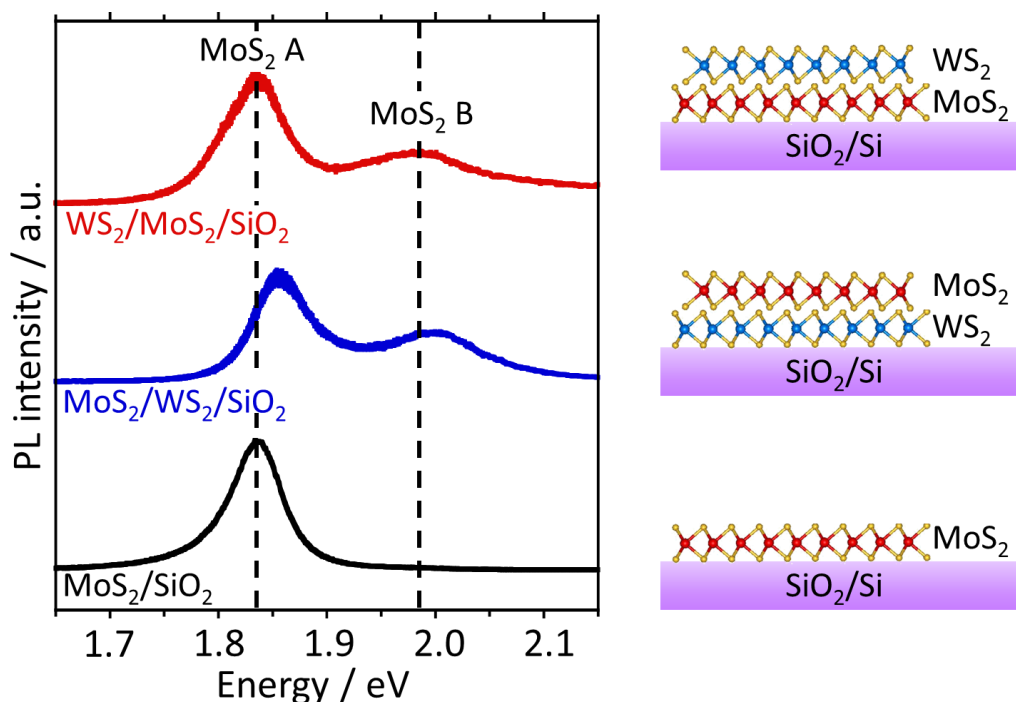


図 3.7 シリコン基板上に合成した単層  $\text{MoS}_2$  (下) と単層  $\text{MoS}_2$  によって覆われている単層  $\text{WS}_2$  (中央) と単層  $\text{WS}_2$  によって覆われている  $\text{MoS}_2$  (上) の各 PL スペクトルと構造モデル。

### 3.2.7 ポリマーで挟んだ $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ 積層型ヘテロ構造の評価

層間励起子の発光の出現と格子ひずみの関係について詳しく調べるため、 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造をポリマーでサンドした。図 3.8 a に示すように、シリコン基板上とポリマーでサンドした  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造では、変化はない。一方、PL スペクトルにおいて、シリコン基板上からポリマーでサンドされた状態にすることによって  $\text{MoS}_2$  の A 励起子、B 励起子由来の PL ピークが高エネルギーシフトしている (図 3.8 b)。これは、ポリマーでサンドすることにより、 $\text{MoS}_2$  の引張り歪みが解消されていることを示している。しかしながら、1.4-1.7 eV 付近に層間励起子由来の発光を観測することができ

ない。これは、層間励起子の発光の観測には、格子ひずみの解消だけではなく、非輻射遷移の抑制が必要不可欠であることを示している。

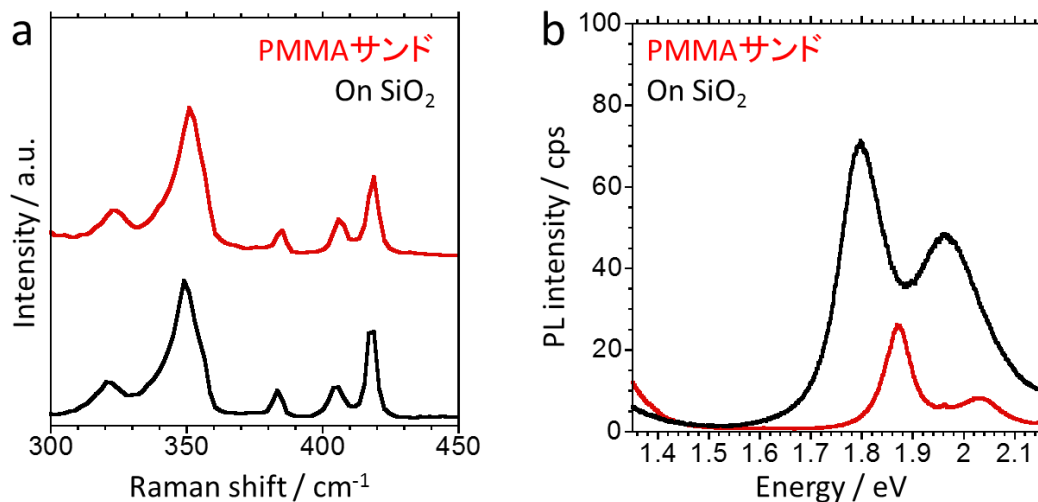


図 3.8 シリコン基板上に合成した単層  $\text{MoS}_2$  (黒) とポリマーサンドされた単層  $\text{MoS}_2$  (赤) の(a)Raman と(b)PL スペクトル。

シリコン基板上でも、1/10 の確立で層間励起子由来の発光が観測できる積層型ヘテロ構造が存在する (図 3.9 a)。おそらくこの試料は、荷電励起子の少ない非常に結晶性の良い試料であると考えられる。この発光の励起子拡散を測定した結果を図 3.9 b に示す。この結果より、層間励起子の拡散長は  $1.8 \mu\text{m}$  と、架橋単層  $\text{MoS}_2$  の励起子拡散長  $0.8 \mu\text{m}$  よりも 2 倍以上長い。これらの結果から、荷電励起子の抑制により層間励起子の発光が観測できる可能性を示唆した。

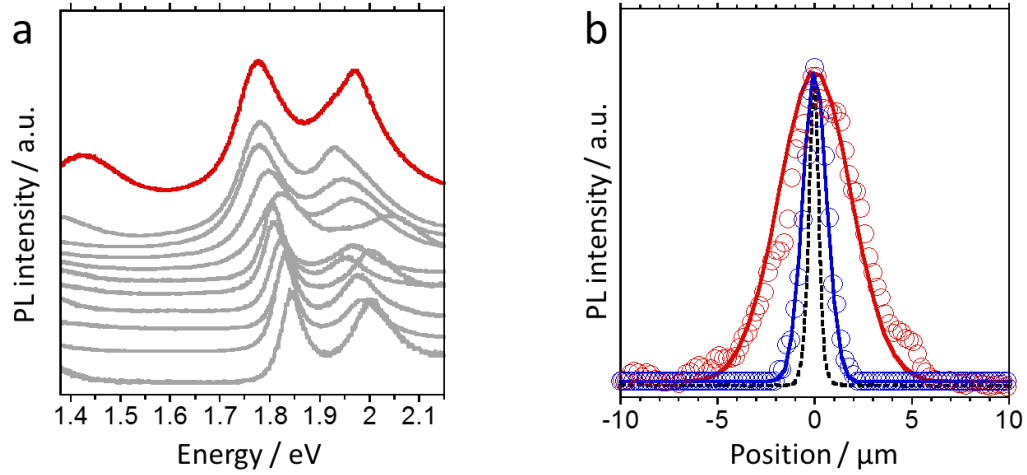


図 3.9 (a)シリコン基板上積層型ヘテロ構造の PL スペクトル。 (b) シリコン基板上積層型ヘテロ構造（赤線）と架橋 MoS<sub>2</sub>（青線）の励起子拡散プロファイル。

### 3.2.8 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 積層型ヘテロ構造の評価

図 3.9 は、MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 積層型ヘテロ構造の HAADF-STEM 画像と PL スペクトルを示す。スタッキングの構成は、図 3.9 a-h の STEM 画像の分析から得た。図 3.9a-d は、各 W 原子と Mo 原子は互いの層の 2 つの S 原子と重なっているため、AA'スタッキングであることが分かる。一方、図 3.9 e-h は、W 原子のみ、2 つの S 原子と重なっているため、AB スタッキングであることが分かる。この結果は、ヘテロ構造においても、CVD 法で合成した二層 MoS<sub>2</sub> で観測された二つのスタッキングをもつことを示している[42]。各 PL スペクトルは Voigt 関数を使用してフィッティングを行った。1.85eV および 2.00eV の PL ピークは単層 MoS<sub>2</sub> の A および B 励起子に起因し、2.03 eV のシャープな PL ピークは、単層 WS<sub>2</sub> の A 励起子に起因する。興味深いことに、AA'スタッキングの試料でのみ 1.63 eV (I<sub>3</sub>) のピークを観測することができる (図 3.9 i)。先行研究より、この I<sub>3</sub> ピークは層間励起子の直接遷移に由来し、他の 2 つのピーク (I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>) は層間励起子の間接遷移に由来する[23]。この結果は、層間励起子の直接遷移の振動子強度が、構成する層同士における波動関数の重なりに敏感であることを明確に示している。

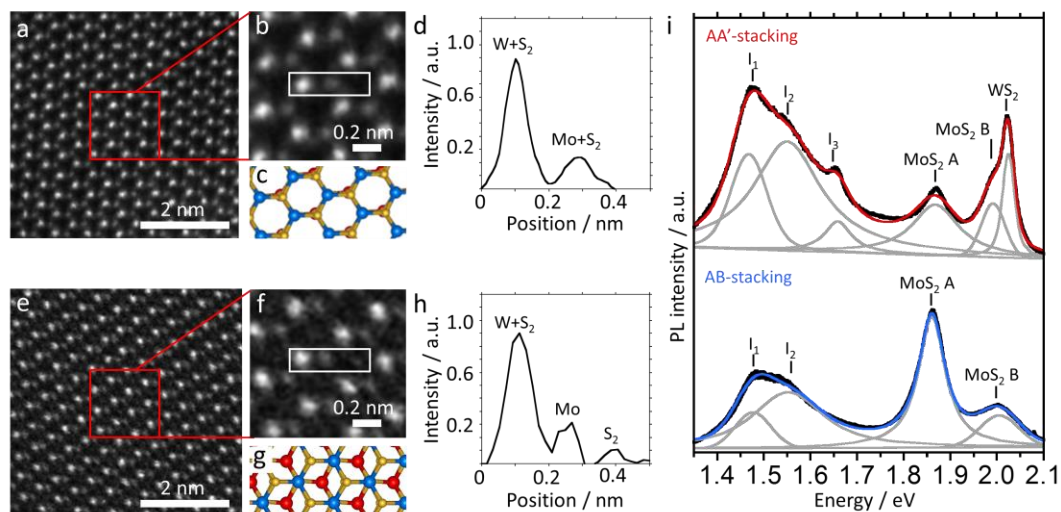


図 3.9 (a, b)AA'スタッキングおよび(e, f)AB スタッキングの MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 積層型ヘテロ構造の HAADF-STEM と(c, g) それぞれの原子モデル図。赤、青、黄色の球は、それぞれ Mo、W、S 原子を示す。(d, h)(b)と(f)の白い長方形で囲われた領域における強度プロファイル。(i)架橋状態の AA'スタッキング及び AB スタッキングの MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> ヘテロ構造の PL スペクトル（黒線）およびフィッティング結果（赤、青、灰色の線）

## 4 単層 TMDC におけるキャリア依存性

### 4.1 実験

本研究ではシリコン基板上、BN 上単層 MoS<sub>2</sub>を使用し、真空アニールやバックゲートによる電荷注入により電子脱ドーピングを行い、発光寿命と励起子拡散長で評価した。

### 4.2 結果、考察

#### 4.2.1 シリコン基板上単層 MoS<sub>2</sub>におけるキャリア制御による拡散、寿命への影響

図 4.1 a にシリコン基板上単層 MoS<sub>2</sub>における PL スペクトルを示す。真空アニールにより、PL 発光強度は約 4 倍増加した。これは、荷電励起子（トリオン）が減少したことによるものと考えられる。自由励起子と荷電励起子の割合を定量的に求めるため、以下の式でフィッティングを行った。

$$a * \exp(-(x - b)^2 / 2\sigma_x^2) + (1 - a) * \exp(-(x - (b - 0.04))^2 / 2\sigma_T^2)$$

ここで、 $a$ は自由励起子の割合、 $b$ は自由励起子の中心波長、 $\sigma_{x,T}$ はそれぞれ自由励起子とトリオンの標準偏差である。表 4.1 に真空アニールを行う前と後の自由励起子と荷電励起子の割合を示す。この結果から、真空アニールによって荷電励起子が減少することが分かる。しかしながら、励起子発光寿命は変化しなかった（図 4.1 b）。同様の結果が、バックゲートをかけた単層 MoS<sub>2</sub>でも得ることができる。単層 MoS<sub>2</sub>に Au/In の電極を蒸着し、バックゲートを印加した。図 4.1 c に示すように、単層 MoS<sub>2</sub>に負の電圧を印加した場合（試料にホールを注入した場合）、発光強度が増加し、高エネルギーシフトする。一方、単層 MoS<sub>2</sub>に正の電圧を印加した場合（試料に電子を注入した場合）、発光強度が減少し、低エネルギーシフトする。これは、負の電圧を印加することにより荷電励起子の減少し、正の電圧を印加することにより荷電励起子の増加していることを示唆している。図 4.1 d に負の電圧を印加したときの励起子発光減衰プロファイルを示す。真空アニールによる脱電子ドーピングの結果と同様に、脱電子ドーピングによる励起子発光寿命の増加はみられなかった。この先行研究とは異なる研究結果は、MOCVD 法では必要不可欠な支持基板であるシリコン基板由来の非輻射遷移が支配的なため、荷電励起子減少による非輻射遷移の抑制の結果が強く現れなかったためだと考えられる。

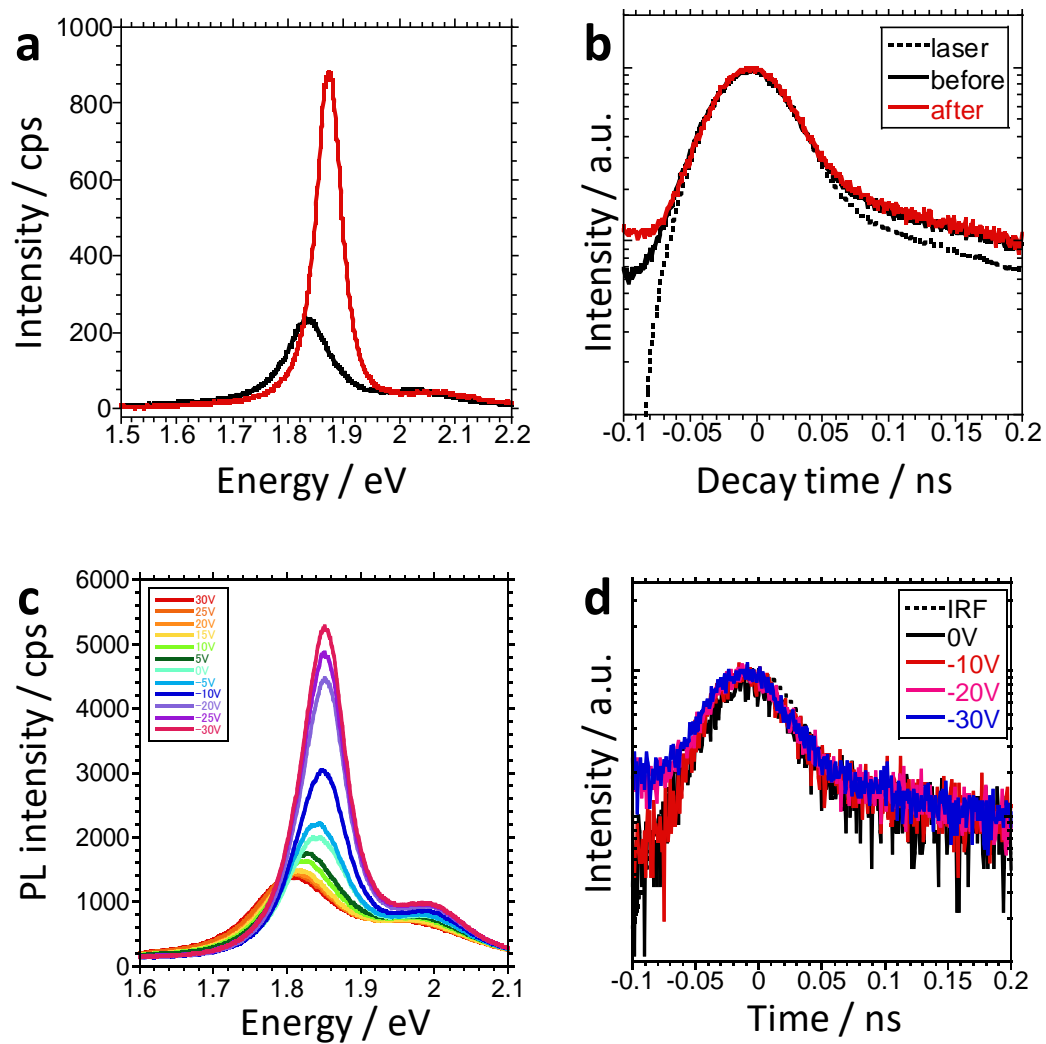


図 4.1 シリコン基板上単層 MoS<sub>2</sub> の (a) 真空アニール前（黒色）と後（赤色）の PL スペクトルと (b) 励起子発光減衰プロファイル。バックゲートをかけた MoS<sub>2</sub> の (c) PL スペクトル、(d) 励起子発光減衰プロファイル。

	自由励起子	荷電励起子
<i>before</i>	79%	21%
<i>after</i>	83%	17%

表 4.1 シリコン基板上単層 MoS<sub>2</sub> の真空アニール前と後の自由励起子と荷電励起子の比率。

支持基板からの影響を抑えるため、BN 上 と架橋状態の単層  $\text{MoS}_2$  の真空アニール前後の励起子発光寿命と励起子拡散を測定した。図 4.2 a-c に BN 上単層  $\text{MoS}_2$  における真空アニール前後の PL スペクトルと PL 減衰プロファイル、励起子拡散プロファイルを示す。シリコン基板上の単層  $\text{MoS}_2$  とは違い、BN 上単層  $\text{MoS}_2$  の発光強度は真空アニールにより減少した。しかしながら、真空アニールにより励起子発光寿命の増加し、拡散長の減少した。この発光強度と発光寿命の増減の違いは、非輻射遷移由来のものではなく、エネルギー準位の低い不純物に励起子が束縛された束縛励起子の生成が原因だと考えられる。

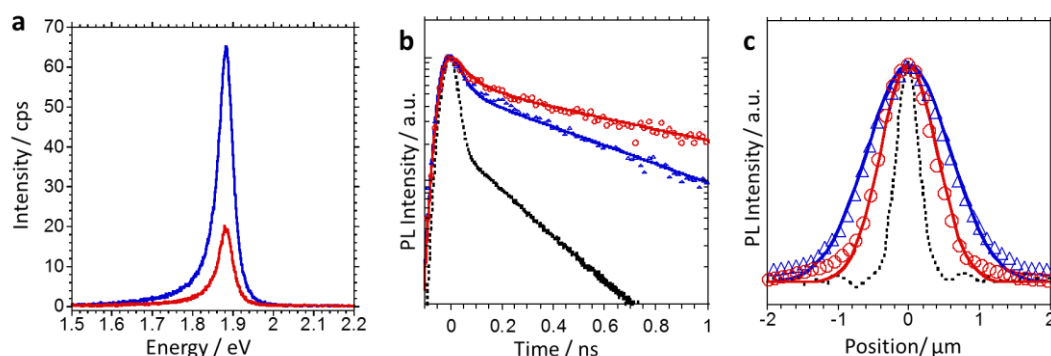


図 4.2 BN 上単層  $\text{MoS}_2$  の真空アニール前（青色）と後（赤色）の (a) PL スペクトル、(b) PL 減衰プロファイル、(c) 励起子拡散プロファイル。

#### 4.2.2 発光寿命と励起子拡散の関係

図 4.4 a に励起子発光寿命と励起子拡散の基板依存性を示す。緑色の枠で囲んだように、励起子発光寿命と励起子拡散長に基板依存性が確認できた。本実験では、同じ条件で合成した BN 上単層  $\text{MoS}_2$  を 3 つ測定した。その結果、励起子発光寿命に大きな違いはなかったが、励起子拡散長は試料依存性が強いことが分かった。これは、励起子拡散長を決定する要素の一つである励起子拡散係数が結晶性に依存するからだと考えられる。図 4.3 b に励起子発光寿命と励起子拡散の真空アニールによる変化を示す。3 つの BN 上単層  $\text{MoS}_2$  のどの試料においても、励起子発光寿命の増加と励起子拡散長の減少が確認された。これらの結果から、真空アニールによる励起子拡散長の減少は、欠陥の導入によるものだと考えられる。

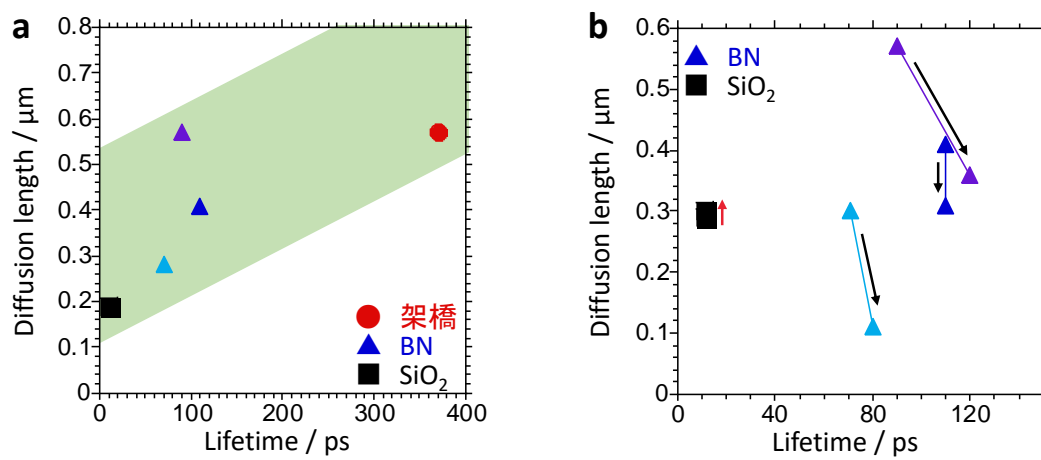


図 4.3 励起子発光寿命と励起子拡散の(a)基板依存性と(b)真空アニールによる変化。



## 5 混晶 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ の励起子拡散

### 5.1 実験

本研究では空間的に物質が変化する混晶を使用し、PL と Raman で評価、励起子拡散の測定を行った。

### 5.2 結果、考察

#### 5.2.1 混晶 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ の評価

各 Raman、PL スペクトルの測定位置を図 5.1 a に示す。図 5.1 b,c に、Raman、PL スペクトルを示す。赤から青にかけて、結晶の端から中心で測定した結果である、シリコン基板上に合成された結晶の端から中心にかけて、 $\text{WSe}_2$  の量が徐々に減少し、 $\text{WS}_2$  の量が徐々に増加している混晶  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  であることを示している。

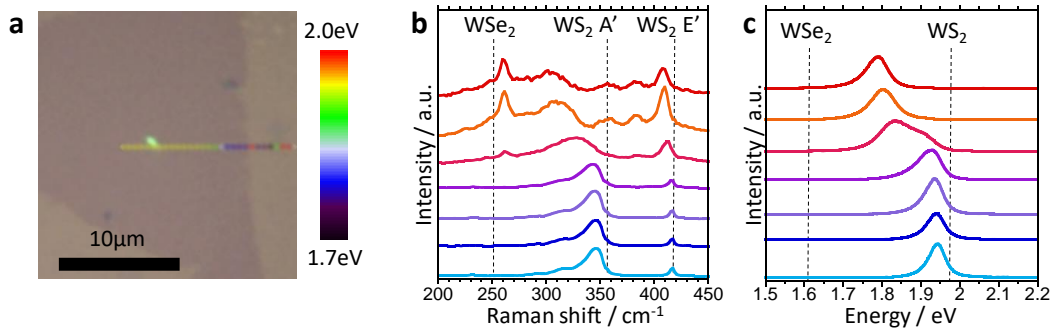


図 5.1 混晶  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  の(a)PL ピーク位置マッピングと(b)結晶の端（赤色）から中心（水色）における各点の Raman、(c)PL スペクトル。

#### 5.2.2 混晶 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ における励起子拡散

PL ピーク位置の場所依存性と、それに伴うポテンシャル勾配を図 5.2 a,b に示す。ポテンシャル勾配は、PL ピーク位置を距離で微分したものである。試料の端を 0 とし、プロットをおこなった。以上の結果より、結晶の端から約  $3\mu\text{m}$  にわたって、 $\text{WS}_2$  と  $\text{WSe}_2$  の割合が大きく変わる混晶  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  であることが分かった。ポテンシャル勾配による励起子拡散の変化を確認するため、試料の端から中心に向かって励起子拡散を測定した。図 5.2 c,d に混晶  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  の各位置における励起子拡散イメージと断面プロファイルを示す。結晶の最も端に近い赤色の点と、中心に近い水色の点においては、黒色の線で示したレーザースポットとほぼ同じ位置で励起子が発光している。しかしながら、端から  $1.0 \sim 5.5\mu\text{m}$  の位置で発光のピーク位置がレーザースポットから右側にずれている。これはポテンシャル勾配により、レーザースポットで生成された励起子が低エネルギー側である  $\text{WSe}_2$  側に優先的に拡散しているためだと考えられる。

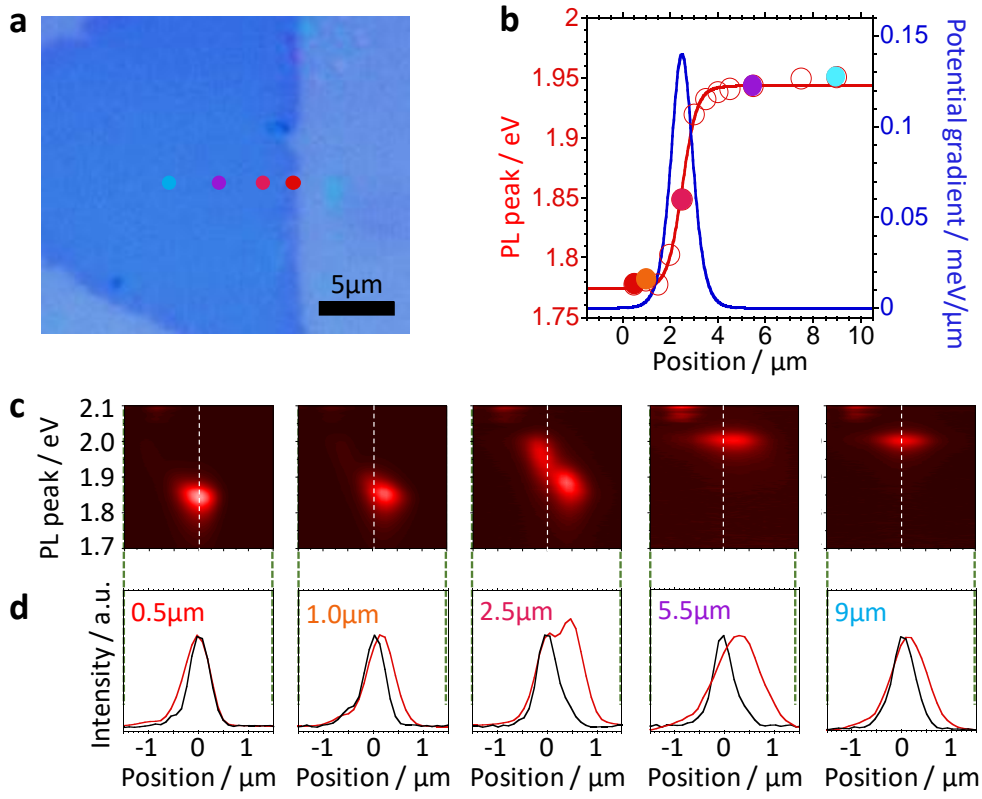


図 5.2 (a) 混晶  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  の光学顕微鏡像。(b) PL ピーク位置と混晶  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  のポテンシャル勾配の場所依存性。混晶  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  の端からの各距離における (c) PL のエネルギー・空間分解像と (d) 励起子拡散プロファイル。

### 5.2.3 混晶 $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ における励起子拡散のポテンシャル勾配依存性

混晶試料において、ポテンシャル勾配による指向性長距離輸送を発見した。励起子拡散の式に、ポテンシャル勾配による項を足すと、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G + D_x \nabla \left( \nabla n + \frac{n}{k_B T} \nabla V \right) - \frac{n}{\tau_{eff}}$$

となる。ここで、 $n$ は励起子密度、 $D_x$ は拡散係数、 $\nabla V$ はポテンシャル勾配、 $\tau_{eff}$ は有効再結合発光寿命である。本実験では、簡易的に励起子拡散長とポテンシャル勾配を調べるため、レーザーのピーク位置と PL ピーク位置の差、**spatial shift** を励起子拡散長の代わりに利用した (図 5.3 a)。図 5.3 b に **spatial shift** のポテンシャル勾配依存性を示す。この結果は、ポテンシャル勾配が最も高いときに、最も励起子が拡散することを示唆する。

以上の結果は、混晶試料においてポテンシャル勾配が変化する位置で、励起子の指向性長距離輸送が可能であることを示唆している。

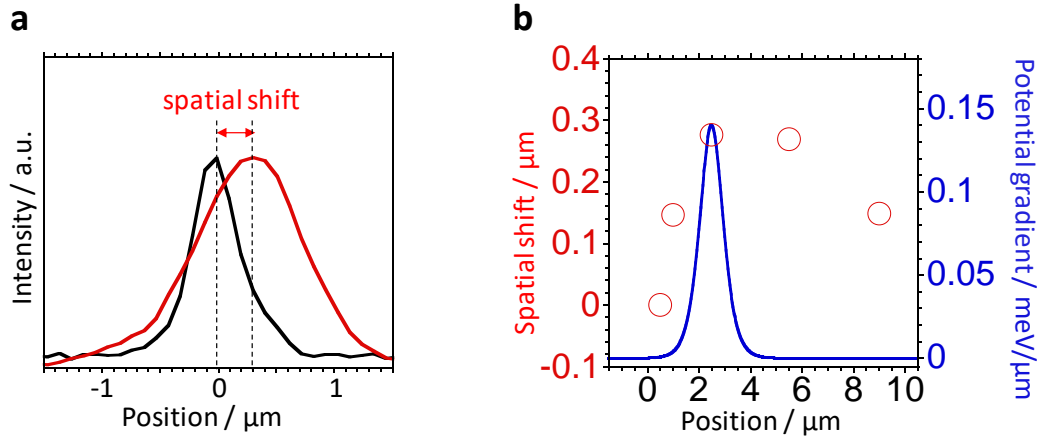


図 5.3 混晶  $\text{WS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$  の(a)断面プロファイルと(b)断面プロファイルから求められる Spatial shift とポテンシャル勾配の場所依存性

また、ポテンシャル勾配が緩やかな試料においても、同実験を行った。図 5.4 は、先ほどの試料と同様に、結晶の端から中心にかけて  $\text{WSe}_2$  の割合が減少し、 $\text{WS}_2$  の割合が増加している混晶  $\text{WS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$  であることを示している。

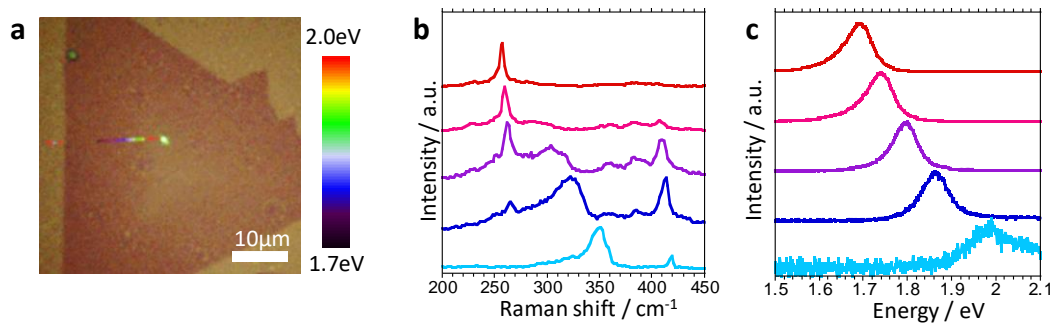


図 5.4 混晶  $\text{WS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$  の(a)PL ピーク位置マッピングと(b)結晶の端（赤色）から中心（水色）における各点の Raman、(c)PL スペクトル。

この試料における PL ピーク位置の場所依存性と、それに伴うポテンシャル勾配を図 5.5 b に示す。この混晶試料は、結晶の端から約 20  $\mu\text{m}$  にわたって、 $\text{WS}_2$  と  $\text{WSe}_2$  の割合が緩やかに変わり、先ほどの試料と比べポテンシャル勾配が一桁小さい混晶  $\text{WS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$  であることを示している。また、ポテンシャル勾配による励起子拡散の変化を確認するため、試料の端から中心に向かって励起子拡散を測定した。図 5.5 c,d に混晶  $\text{WS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$  の各位置における励起子拡散イメージと拡散プロファイルを示す。先ほどのポテンシャル勾配

が高い試料とは違い、この試料では混晶領域においてもレーザーのピーク位置と発光のピーク位置が一致している。これはポテンシャル勾配が小さいとき、混晶由来の低エネルギー側への励起子輸送が起こりにくいと考えられる。以上の結果は、高いポテンシャル勾配をもつ混晶試料において、励起子の指向性長距離輸送が可能であることを示唆している。

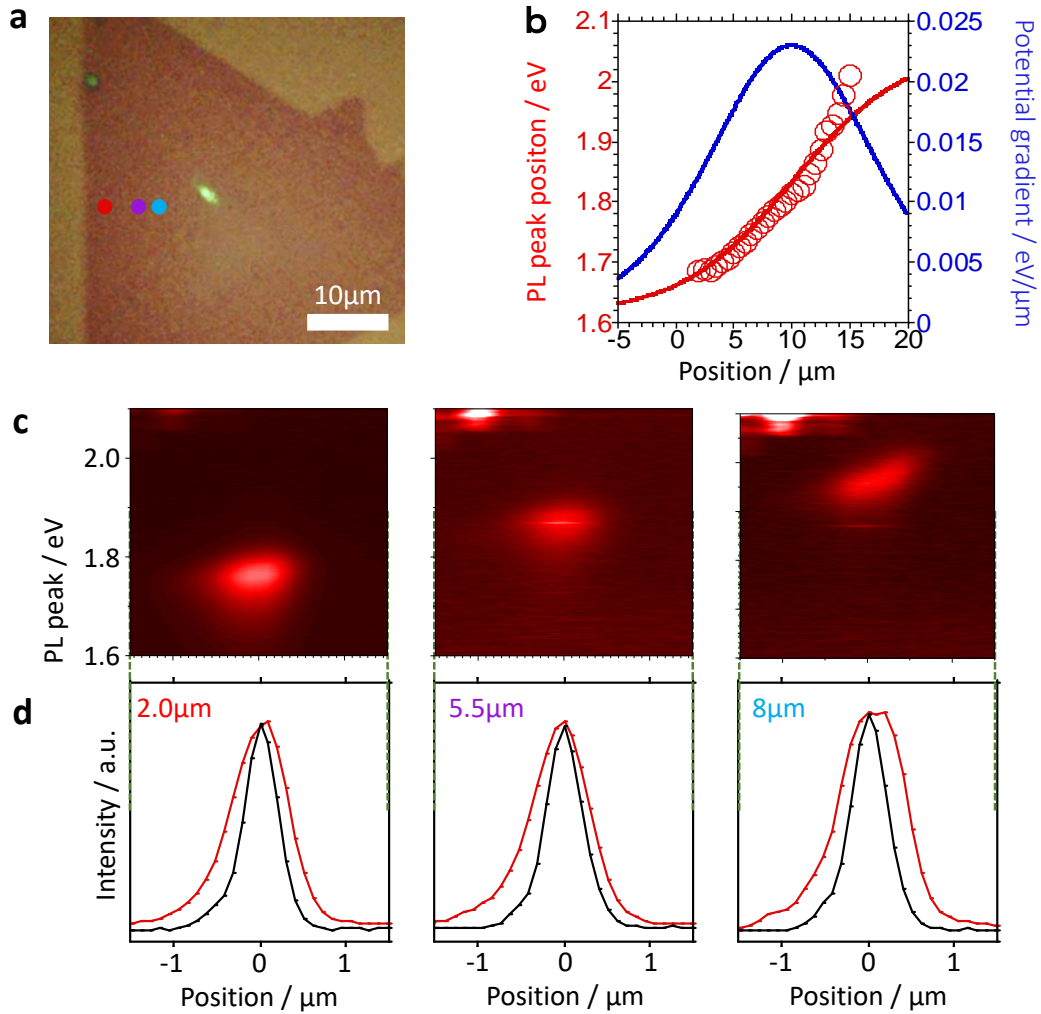


図 5.5 混晶  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  の (a) 光学顕微鏡像。 (b) PL ピーク位置と混晶  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  のポテンシャル勾配の場所依存性。混晶  $\text{WS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  の端からの各距離における (c) PL のエネルギー・空間分解像と (d) 励起子拡散プロファイル。

## 6 結論

本研究において、以下のことを示した。

### 1. 単層 TMDC における光学応答の基板依存性

シリコン基板上に合成した TMDC とそのヘテロ構造を架橋状態にする簡単かつ迅速な方法を示した。架橋状態の単層  $\text{MoS}_2$  において、PL 強度、寿命、励起子拡散長の増加が観察された。これらの増加は、基板による非放射遷移の除去に起因する。これらの結果は、基板によって引き起こされる非放射遷移が、CVD 成長した TMDC の光学応答に大きな役割を果たすことを明確に示している。

### 2. TMDC 積層型ヘテロ構造における光学応答の基板依存性

架橋状態の  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  積層型ヘテロ構造において、非放射遷移の抑制、もしくはスタッキングの改善による層間結合の強化により、シリコン基板上に合成した試料でも層間励起子の発光を観察できた。また、積層型ヘテロ構造をポリマーで挟むことにより、歪みは解消したが、層間励起子由来の発光は観測できなかった。これらの結果から、層間励起子の発光の出現には、非放射遷移の抑制が非常に重要であることを示している。

### 3. 混晶 $\text{WS}_2_{(1-x)}\text{Se}_{2x}$ における励起子の指向性長距離輸送

シリコン基板上に合成した面内ヘテロ構造をベースとした混晶  $\text{WS}_2_{(1-x)}\text{Se}_{2x}$  において励起子の指向性長距離輸送の可能性を示した。ポテンシャル勾配が  $0.05\text{meV}/\mu\text{m}$  以上の時、レーザーのピーク位置と PL ピーク位置の差、spatial shift が現れた。この spatial shift の出現は、レーザースポットで生成された励起子が低エネルギー側である  $\text{WSe}_2$  側に優先的に拡散していることが原因だと考えられる。これらの結果は、高いポテンシャル勾配をもつ混晶試料において、励起子の指向性長距離輸送が可能であることを示唆している。

### 4. 単層 TMDC における光学応答のキャリア依存性

真空アニールやバックゲートの印加による脱電子ドーピングの可能性を示した。シリコン基板上単層  $\text{MoS}_2$  の PL スペクトルにおいて、脱電子ドーピングにより PL 発光強度が増加したが、発光寿命に変化はなかった。これは、支持基板であるシリコン基板からの影響が非常に大きいためであると考えられる。また、BN 上単層  $\text{MoS}_2$  の励起子発光寿命は、真空アニールにより増加したが、PL 発光強度は減少した。この発光寿命の増加は、脱電子ドーピングによって荷電励起子の減少し、非放射遷移が抑制されたからではなく、束縛励起子が生成されたためだと考えられる。

これらの結果は、TMDC 固有の物理的特性の理解や、オプトエレクトロニクスへのアプリケーションの実用化に役立つと考えられる。

## 7 謝辞

本研究を進めるにあたり、様々な方からご指導とご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

まず、指導教官の宮田耕充准教授には、非常に興味深くやりがいのある研究テーマを与えていただき、多大なるご指導ご鞭撻を頂きました。研究について丁寧に指導していただくことに加えて、研究発表の方法や文章の書き方などあらゆる面で勉強させていただきました。心より感謝し、この場を借りて厚く御礼を申し上げます。

真庭豊教授、中西勇介助教、中井祐介助教、坂本浩一助教には、研究に関して有益な助言を頂きました。研究だけでなく、授業やゼミなどでも物理的な基礎知識や研究における注意事項を教えて頂きました。深い感謝の意を申し上げます。

京都大学、松田研究室の松田一成教授、宮内雄平助教、Zhang Wenjin さんには、光学測定において多くの測定やデータ解析などをしていただき、深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

産業総合研究所、無機機能材料研究部門の劉崢さんには、STEM の測定やデータ解析などをしていただき、深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

ナノ物性研究室の皆様には、様々な場面において指南，支援を頂きました。厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、今後も TMDc やナノチューブといったナノ材料の物性研究のさらなる発展を願い、謝辞とさせていただきます。

## 8 参考文献

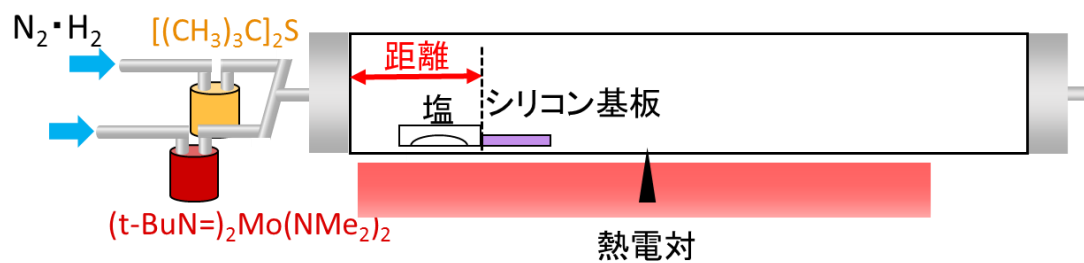
- [1] 中山正昭 半導体の光物性 株式会社コロナ社 牛来真也 (2013)
- [2] Yoshioka K, *et al. Nat. Commun.* **2** 328 (2011)
- [3] Onga M, *et al. Nat. Mater.* **16** 1193 (2017)
- [4] Fukuzawa T, *et al. Phys. Rev. Lett.* **64** 3066 (1990)
- [5] Butov L V, *et al. Nature* **418** 751 (2002)
- [6] Butov L *Solid State Commun.* **127** 89 (2003)
- [7] Chhowalla M, *et al. Nat. Chem.* **5** 263 (2013)
- [8] Mak K F and Shan J *Nat. Photonics* **10** 216 (2016)
- [9] Wang Q H, *et al. Nat. Nanotechnol.* **7** 699 (2012)
- [10] He J, *et al. Nanoscale* **7** 9526 (2015)
- [11] Cui Q, *et al. ACS Nano* **8** 2970 (2014)
- [12] Lien D-H, *et al. Science* **364** 468 (2019)
- [13] Amani M, *et al. Science* **350** 1065 (2015)
- [14] Kato T and Kaneko T *ACS Nano* **10** 9687 (2016)
- [15] Mak K F, *et al. Science* **344** 1489 (2014)
- [16] Gorbachev R V, *et al. Science* **346** 448 (2014)
- [17] Kulig M, *et al. Phys. Rev. Lett.* **120** 207401 (2018)
- [18] Fang H, *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences* **111** 6198 (2014)
- [19] Rivera P, *et al. Science* **351** 688 (2016)
- [20] Chen H, *et al. Nat. Commun.* **7** 12512 (2016)
- [21] Kim J, *et al. Sci. Adv.* **3** e1700518 (2017)
- [22] Unuchek D, *et al. Nature* **560** 340 (2018)
- [23] Okada M, *et al. ACS Nano* **12** 2498 (2018)
- [24] Miller B, *et al. Nano Lett.* **17** 5229 (2017)
- [25] Kozawa D, *et al. Nano Lett.* **16** 4087 (2016)
- [26] Yamaoka T, *et al. Advanced Functional Materials* **28** 1801021 (2018)
- [27] Lu N, *et al. Nanoscale* **6** 4566 (2014)
- [28] Yang W, *et al. Nanoscale* **10** 22927 (2018)
- [29] Habib M R, *et al. Nanoscale* **10** 16107 (2018)
- [30] Wang K, *et al. ACS Nano* **10** 6612 (2016)
- [31] Li Y, *et al. Nano Lett.* **17** 6661 (2017)
- [32] Bellus M Z, *et al. ACS Nano* **9** 6459 (2015)
- [33] Kobayashi Y, *et al. Nano Res.* **8** 3261 (2015)
- [34] Kobayashi Y, *et al. ACS Nano* **9** 4056 (2015)
- [35] Huang Y, *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 23198 (2018)

- [36] Lin Y, *et al. Nano Lett.* **14** 5569 (2014)
- [37] Raja A, *et al. Nat. Commun.* **8** 15251 (2017)
- [38] Mouri S, *et al. Phys. Rev. B* **90** 155449 (2014)
- [39] Yuan L, *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **8** 3371 (2017)
- [40] Lee C, *et al. ACS Nano* **4** 2695 (2010)
- [41] Berkdemir A, *et al. Sci. Rep.* **3** 1755 (2013)
- [42] Xia M, *et al. ACS Nano* **9** 12246 (2015)

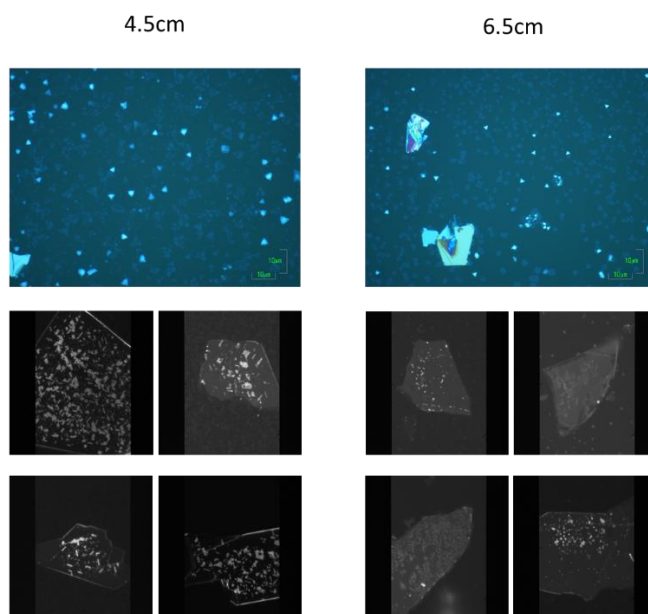


## 9 付録

MOCVD 法による  $\text{MoS}_2$  の合成結果のまとめを示す。



### 距離依存性



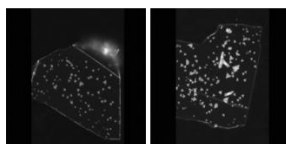
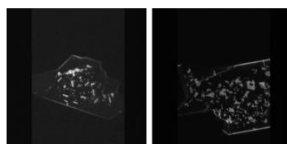
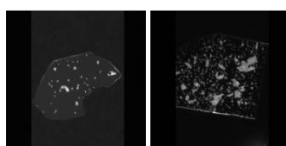
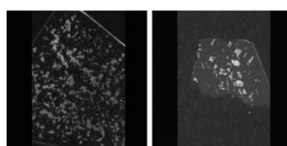
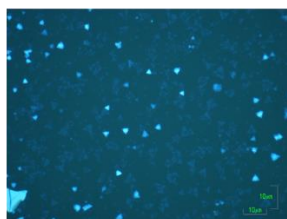
合成条件

合成温度:  $850^\circ\text{C}$    KBr: 50mg    $\text{H}_2$ : 0.2%   Mo:80   S:40   合成時間:60 分

## 成長促進剤の量依存性

50mg

200mg



合成条件

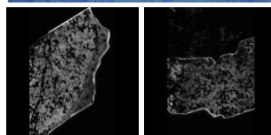
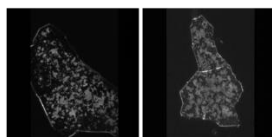
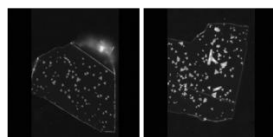
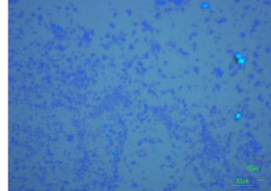
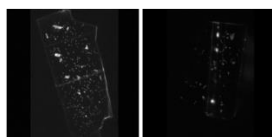
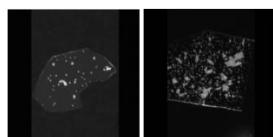
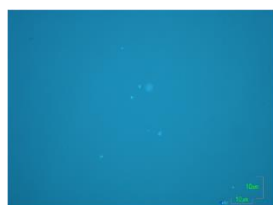
合成温度: 850°C H<sub>2</sub>: 0.2% 距離: 4.5cm Mo:80 S:40 合成時間: 60 分

## 原料量依存性

80:40

100:50

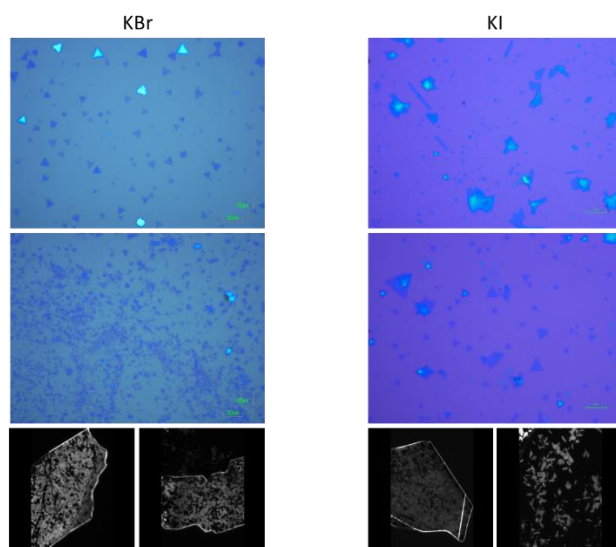
120:60



合成条件

合成温度: 850°C KBr: 200mg H<sub>2</sub>: 0.2% 距離: 4.5cm 合成時間: 60 分

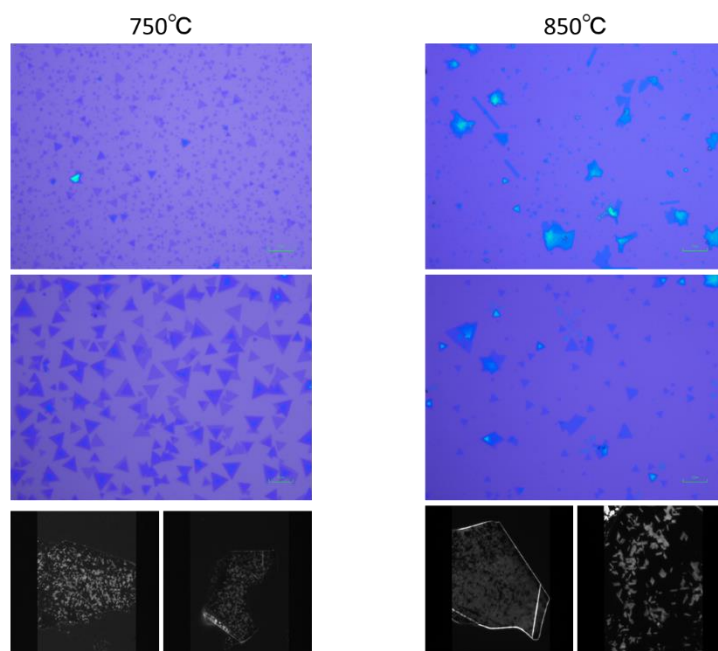
## 塩依存性



合成条件

合成温度: 850°C 塩: 200mg H<sub>2</sub>: 0.2% 距離:4.5cm Mo:120 S:60 合成時間:60 分

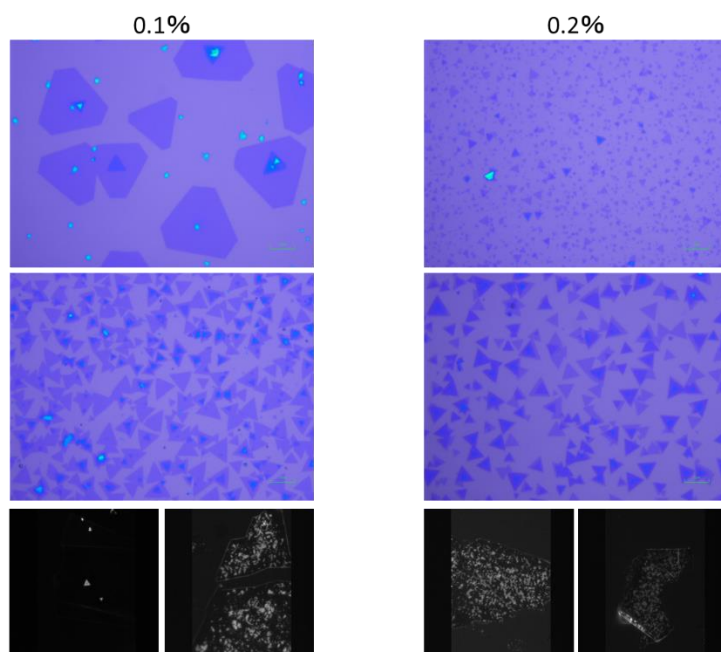
## 温度依存性



合成条件

KI: 200mg H<sub>2</sub>: 0.2% 距離:4.5cm Mo:120 S:60 合成時間:60 分

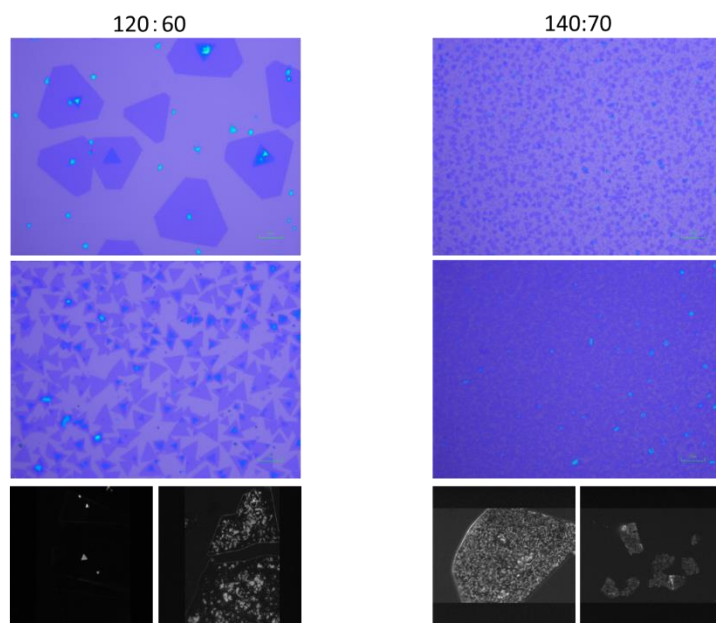
## 水素依存性



合成条件

合成温度:750℃ KI: 200mg 距離:4.5cm Mo:120 S:60 合成時間:60 分

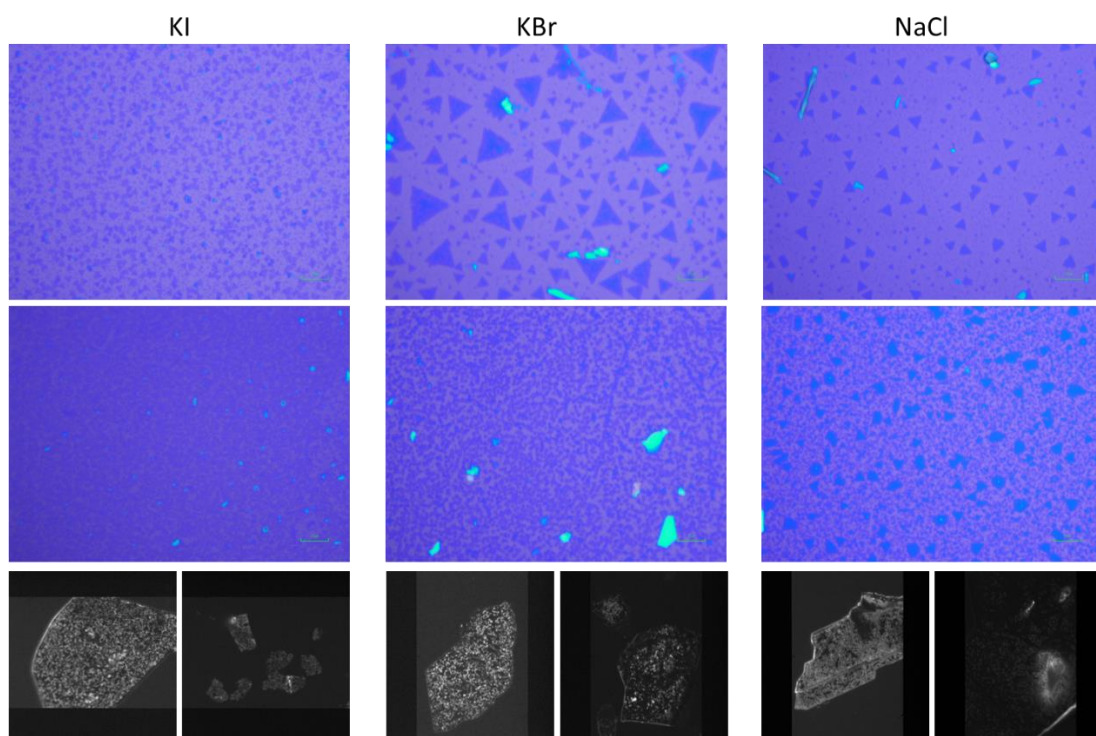
## 原料依存性



合成条件

合成温度:750℃ KI: 200mg H<sub>2</sub>: 0.1% 距離:4.5cm 合成時間:60 分

## 塩依存性



合成条件

合成温度:750°C 塩: 200mg H<sub>2</sub>: 0.1% 距離:4.5cm Mo:140 S:70 合成時間:60 分

## PMMA 作り方

### ・材料

ポリメタクリル酸メチル 10mg

クロロホルム 1ml

### ・作り方

材料とスターラーバーをビンに入れる

もっともスターラーバーが回転する場所にスターラーの上に置き、攪拌

完全に溶けるまで待つ（半日ほど）

転写の方法

N<sub>2</sub> で基板上のごみを飛ばす

スピコートに試料が乗った基板をセットする

1cm\*1cm の基板に対して、20  $\mu$ l の PMMA を垂らす

2000 回/s を 10sec

3000 回/s を 30sec

端を爪楊枝で削る

N<sub>2</sub> で基板上のごみを飛ばす

基板ケースに、KOH を TMDC の膜がくしゃくしゃにならないように、少な目に入れる

KOH の中に試料を入れる

試料が基板から剥がれたら、基板ケースに水を入れ、お玉で水の入ったビーカーに TMDC を移す

新しく水の入ったビーカーに移し、5 分放置

再び、新しく水の入ったビーカーに移し、5 分放置

## 1.TEM グリッドの場合

逆ピンセットで、試料を移したい基板を挟み、転写し、キムワイプなどで水けを取り、乾かす

※しっかりと乾かし、基板と試料を密着させないと、試料が動き失敗する

支柱と針金でピンセットを固定し、試料をアセトンに付け、一時間放置

新しいアセトンにつけ、30 分放置

アセトンが乾いたら終了

## 2.シリコン基板の場合

ピンセットでシリコン基板を挟み、転写し、キムワイプなどで水けを取り、シャーレに置き、30 分乾かす

※ピンセットで基板を挟んだまま、試料の下に入れ、もう一方のピンセットで試料の位置をコントロールすると成功しやすい

基板の上がつかからないくらいの量（目安：約 1ml）のアセトンを、基板の周りに入れ、蓋をし、2～3 時間、放置

基板がつかるくらいの量のアセトンを入れ、蓋をし、1～2 時間、放置

アセトンが乾いたら終了



## 低温 PL 測定

- ・目的

バンドギャップ（ピーク位置）と半値全幅の温度依存性の確認

- ・注意

ピーク位置が変わらない（レーザーにより熱励起しない）レーザーパワーで行う

- ・方法

液体窒素を汲んでくる

液体窒素を入れる箱の吸い上げ部分のゴミを N2 ガンで飛ばす

装置をセット

ゴミ袋で覆う（試料のところは穴をあける）

キムタオルで光が入らないように覆う

液体窒素を入れる

インターロック解除

レーザーON

位置合わせ（以後、位置がずれないように常時チェック）

ライブ映像を撮る

真空ポンプ ON

冷却ステージ ON(青の光が点ってるかチェック)

窒素ガス OPEN

緑の排気バルブを CLOSE

真空ポンプのバルブを OPEN ( $1.9 \times 10^{-6}$ Pa まで)

(酸素の元栓を開ける)

真空ポンプのバルブを CLOSE→酸素 OPEN→CLOSE→真空 OPEN を三回繰り返す  
(試料内の空気を抜き、露を防ぐ)

冷却ステージの操作

Limit→好きな温度を入力→Enter→真空バルブ OPEN→再生ボタンを押す

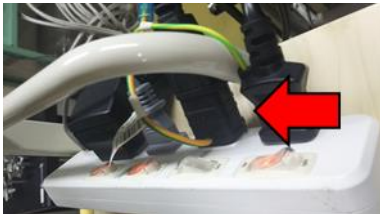
特定の温度になり、ステージが動かなくなったら測定

## 励起子発光寿命測定装置 使用マニュアル

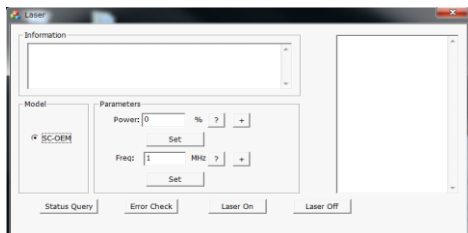
### 1. SC-OEM(レーザー)を起動する

1-1 空のシリコン基板をセット（顕微鏡の倍率は最も低いものにする）

1-2 コンセントを入れる



1-3 のアイコンよりレーザーを起動

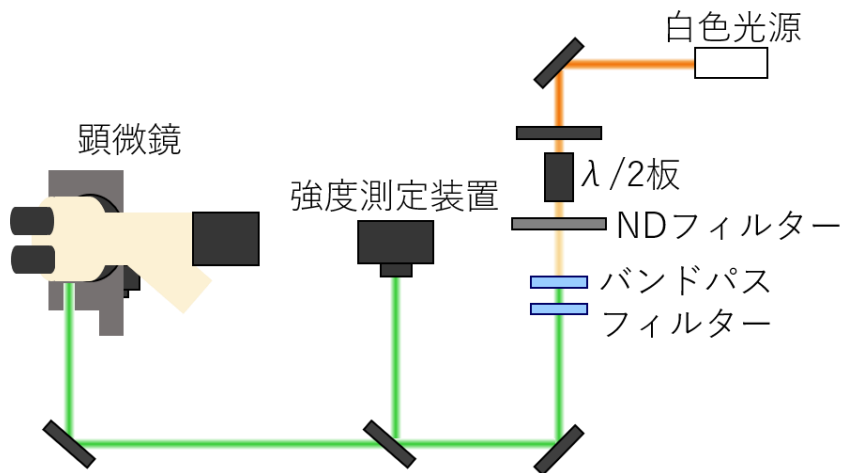


Freq を 20MHz（最大値）にセット

※Freq が高ければ高いほど、検出器が検出する光量が上がるが、msec 以上の長い寿命が測れなくなる

Leser ON→Power:0% Set→10% Set→30% Set→・・・と徐々に 100%まであげる

#### 1-4 光軸合わせ（顕微鏡像にレーザー光を入れる）

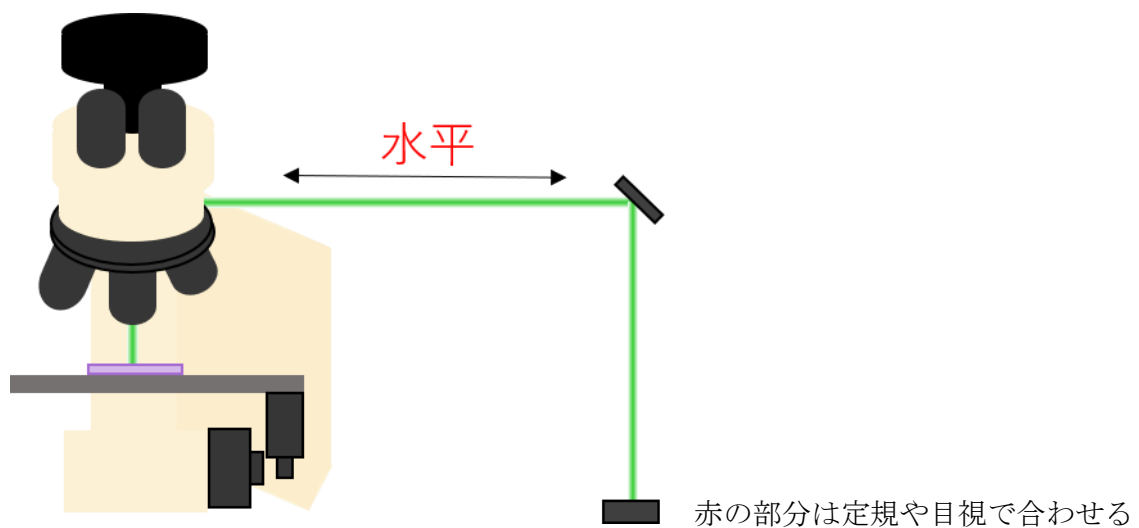


ポイント：光軸のZ軸を一定にする

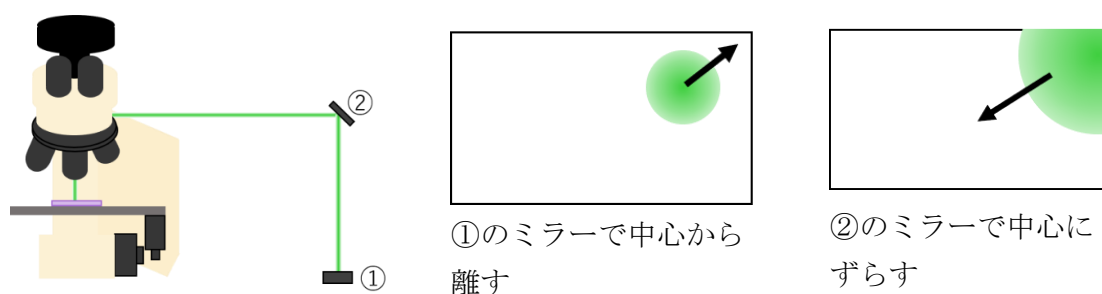
フィルターは光軸に垂直に置く

光軸は出来る限り、机と平行に置く

出来る限りミラーの中心にレーザーが来るようにする



### 1-5 光軸合わせ（レーザー光を任意の場所に動かす方法）



これを繰り返す。

### 1-6 光軸合わせ（最終調整方法）

ステージを上げたときに、下にレーザーが広がったら

①のミラーで上へ、②のミラーで下へ動かす。

ステージを上げたときに、左にレーザーが広がったら

①のミラーで右へ、②のミラーで左へ動かす。

これを、レーザースポットが同心円状に広がるまで繰り返す。

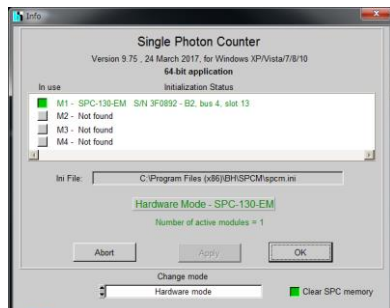
以上の光軸合わせが終わったら、顕微鏡の倍率を上げ、測定を行う倍率になるまで同様に繰り返す。

## 2. 励起子発光寿命測定装置を起動する

### 2-1 のコンセントを入れる



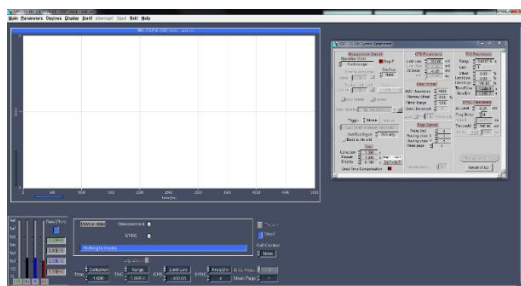
## 2-2 のアイコンよりを起動



M1 に検出器の名前が出たのを確認し、[OK]を押す

→赤で[Not found]が出たら、PC を再起動

→それでも駄目なら連絡（TOKYO INSTRUMENTS, INC 本社 03-3686-4711）



←起動画面

## 3. 光軸あわせ

顕微鏡像と励起子発光寿命測定装置の起動画面に映る発光強度（左下にある黒色の数値）を見ながら、もっとも発光強度が強い場所を探す

例：10  $\mu$ W のレーザー光のとき、発光強度は約  $10^6$  になる

→ならない場合は、光軸がずれている

## 4. IRF を測定する

Collection（測定時間）を設定し、[Start]を押す

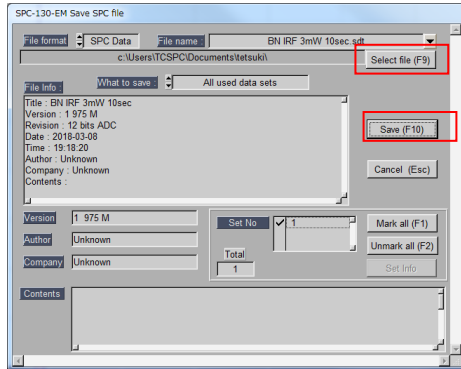
例：10  $\mu$ W のレーザー光のとき、測定時間 0.5sec で発光強度はサチるくらいになる

→ならない場合は、光軸がずれている

## 5. データを保存する

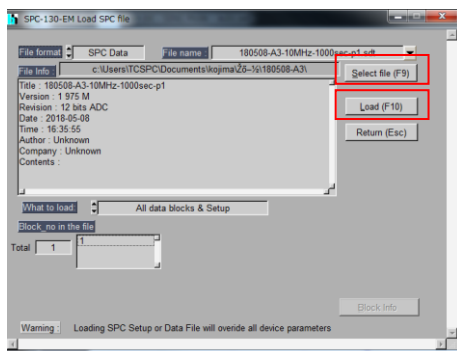
### 5-1 SDT ファイルで保存する

[Main]-[Save]-[Select file]→保存先を決める→[Save]



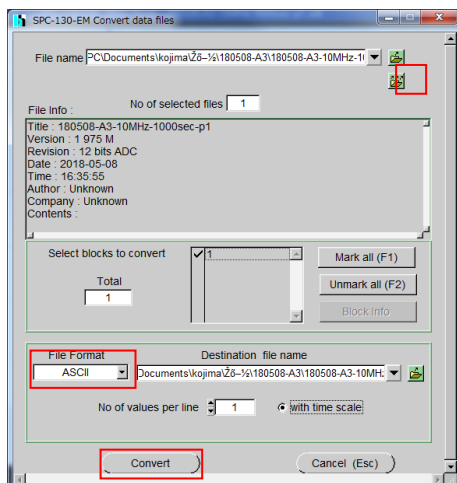
### 5-2 SDT ファイルをロードする

[Main]-[Load]→ファイル選択



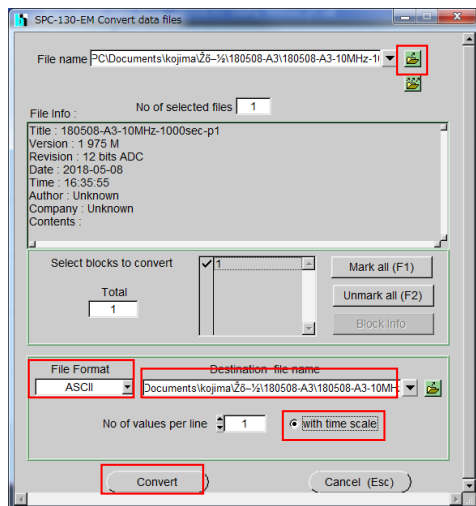
### 5-3 コンバートする

[Main]-[Convert]-[SDT]→ファイルを選択→[Add]-[File Format: ASC II]→[convert]



#### 5-4 横軸を保存する

[Main]-[Convert]-[SDT]→適当に一つファイルを選択→[with time scale]にチェックを入れる→ファイルの名前を変更→convert



#### 6. 試料を測定する

##### 6-1 試料をセットする

##### 6-2 ロングパスフィルターを入れる

##### 6-3 Collection（測定時間）を設定し、[Start]を押す

##### 6-4 データを保存する

#### 7. 終了方法

##### 7-1 白色光源を消す

##### 7-2 レーザーを消す

レーザーパワーを徐々に落とす

80%→set, 50%→set・・・0%に落とした後、[laser OFF]

レーザーのコンセントを抜く

##### 7-3 ソフトを消す

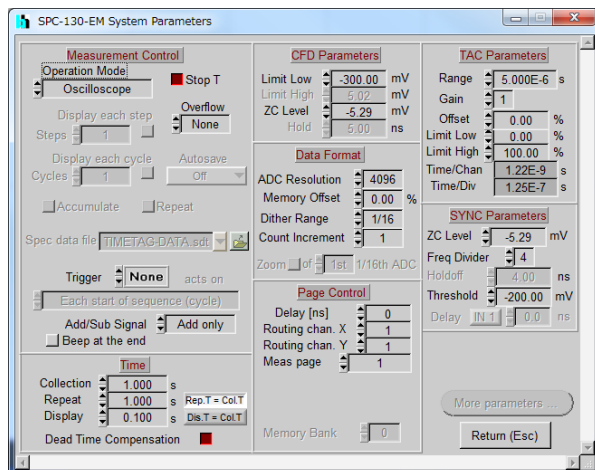
##### 7-4 寿命測定装置の電源を OFF にする



## 8. 各種設定

各種設定は、以下の画面で変更できる

画面が出ないときは[Parameter]-[System Parameters]で表示される



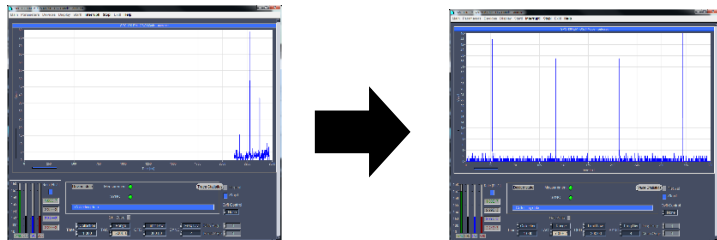
Time

Collection : 測定時間

## TAC 設定（横軸）

Range : 表示する横軸の範囲を変える（横軸の拡大縮小）

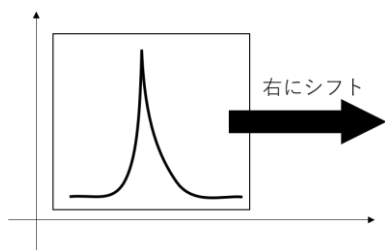
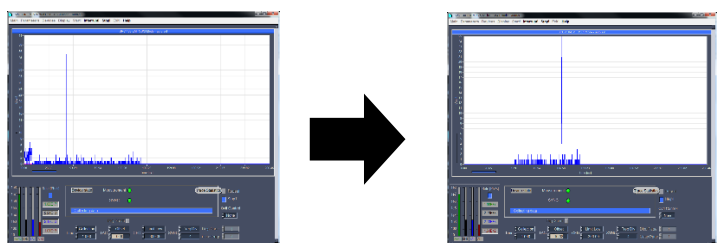
例 : Range を下げる



Gain : 電気信号を増幅して光量を増加する（基本、最大値）

Offset : 波形をシフトする

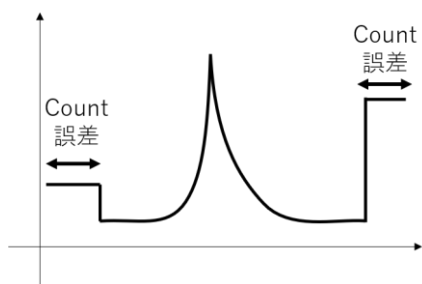
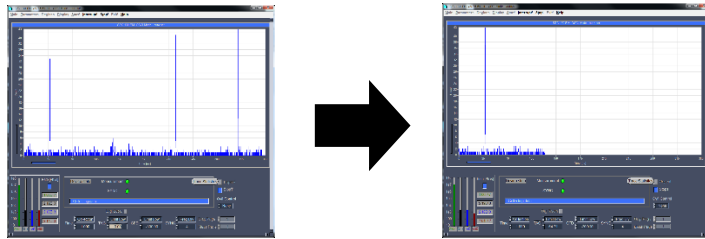
例 : Off set を上げる



Limit High : 波形右側をどこまで表示するかを決める

Limit Low : 波形左側をどこまで表示するかを決める

例 : Limit Low を上げる



Count 誤差も Limit High, Low で調整

SYNC (Laser の繰り返し信号)

ZC level : -5.29mV

Threshold : -200mV

基本、この設定から変えない

CFD (フォトンの繰り返し信号)

ZC level : -5.29mV

Threshold : -300mV

基本、この設定から変えない

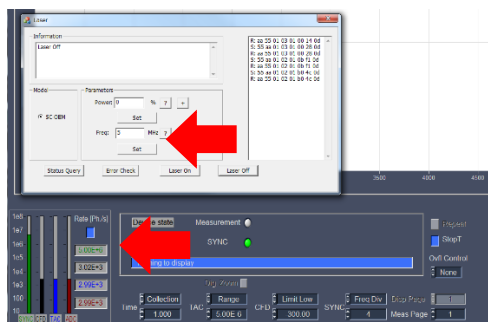
Measurement Control

Oscilloscope : 測定を連続して繰り返し行う (波形の確認のために使用)

Single : 測定を一度だけ行う (基本、測定時に使用)

## 9. 確認作業

### 9-1 レーザーの周波数と SYNC が一致していることを確認



一致していない場合、パソコン本体と検出器をつなぐコードが抜けている

励起子発光寿命測定装置のソフトと電源を落とし、コードをつなぎなおして起動する。

### 9-2 CFD が SYNC を超えていないか確認

超えていたら光を入れすぎているのでパワーを落とす (ND フィルターで調整)

### 9-3 TAC=ADC となっているか確認

ADC が 0 のとき、画面から外れたところに波形があるため、初期設定を調整

### 9-4 横軸の調整

一つのピークのみが最初から最後まで見える

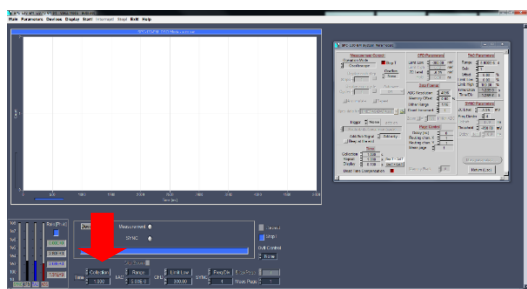
見えない場合は、設定の調節を行う

## 各種便利機能

- ・ 数秒間ごとに何度も測定を行う

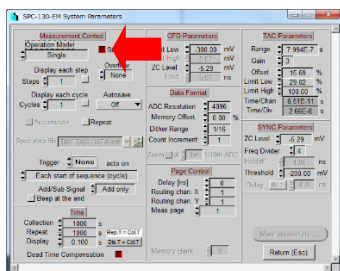
### 1. 積算時間を決める

[Collection] を変える（大体の場合、1000sec）

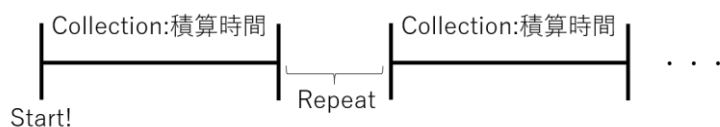


### 2. Measurement Control : Single に変える

→ 積算ありとなる



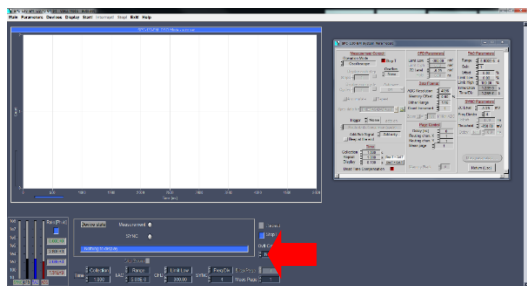
### 3. Repeat（連続して取る際の間の時間）を設定する



### 4. Step（データを取る回数）を設定する

### 5. [Start!] を押し、測定

### 6. 100% になったら、測定終了



- $\Delta t$  を測る：右クリック→Disable Cursors

- 中断：Interrupt!

- パラメーターの表示

Parameter→System parameter：TAC などのパラメーター

→Display parameter：グラフの種類(線形, 対数, Line, dot)のパ  
ラメーター

→2D-Transces parameter：グラフの色

#### 装置連絡先

TOKYO INSTRUMENTS, INC

本社 03-3686-4711

大阪営業所 06-6393-7411

#### 装置

Spcm64:寿命を測定ソフト(説明書あり)

フォトンカウンティング：検出器 (APD)

→微弱な光の信号を電圧で読み取る

直径 50um の検出器が入っている

## MK-300AS イメージング分光器 使用マニュアル

### 起動方法

1. MK-300AS イメージング分光器と CCD 検出器の電源を ON
2. PC の電源を ON にする


注意) PC の電源を最初に入れると、分光器と検出器を認識できません！

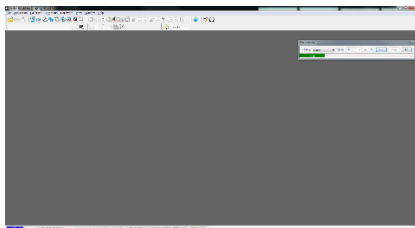
MK-300AS イメージング分光器



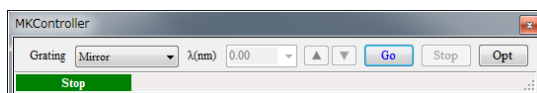
CCD 検出器



3. のアイコンより CCD 検出器起動

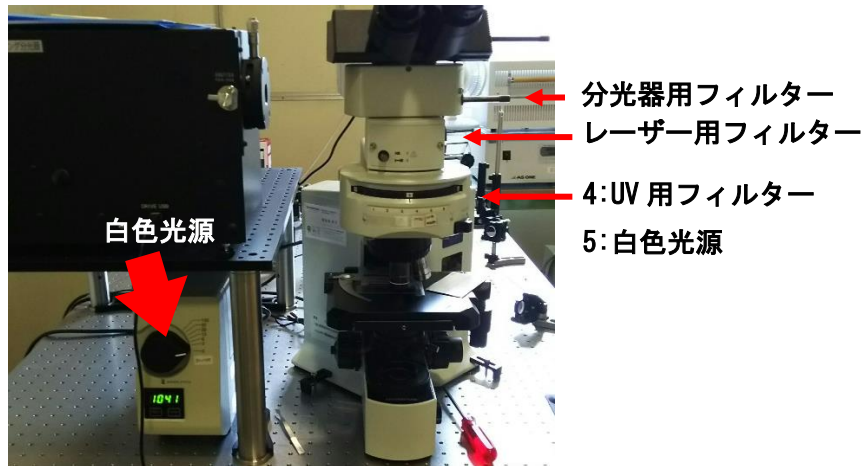


4. のアイコンより MK-300AS イメージング分光器起動



## 初期設定

試料を顕微鏡にセットし、白色光源のスイッチを ON にする



## 励起光の設定

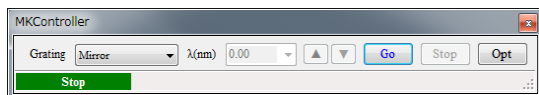
- ・ レーザーの場合、レーザーを照射する
- ・ UV 照射の場合、測定時に、4:UV 用フィルターに変える

※現在は、5: 白色光源のフィルターのままで、以下の設定を行う



## 測定する試料の位置調整

1. 分光器の Grating が「Mirror」であることを確認



[Andor SOLIS]-[File]-[Configuration file]-[Load]-[Mirror] をロードする

2. 分光器の入射スリットを 4mm 以上に設定

### 入射スリット

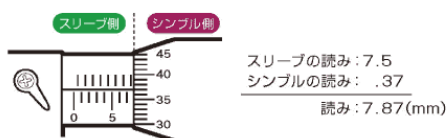



#### 目盛の読み方

スリーブの読みで測定値7.0mm、シンブルの読みで測定値0.37mmとなり、測定値7.37mmとなります。



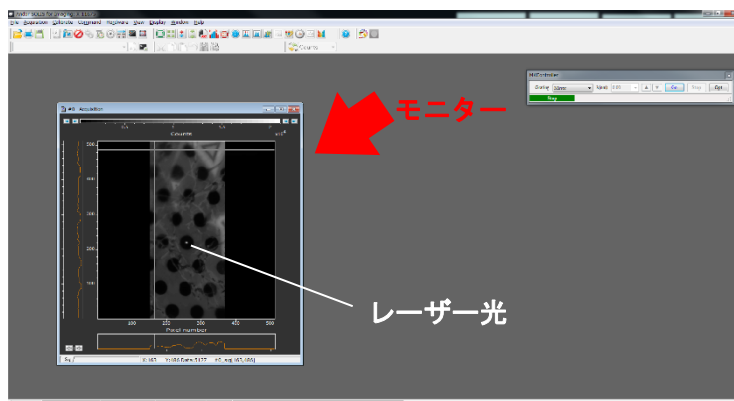
スリーブの読みで測定値7.5mm、シンブルの読みで測定値0.37mmとなり、測定値7.87mmとなります。



3.  で連続測定を開始する

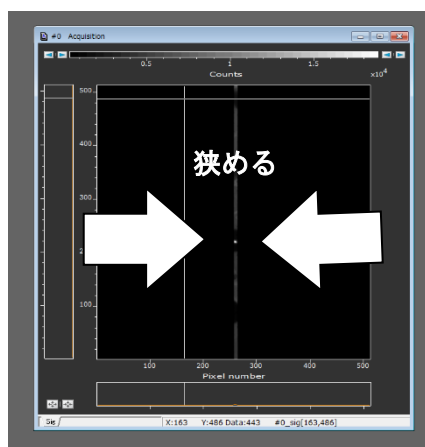
→画面に顕微鏡の映像が表示される

試料が画面に表示されるように、光源と位置を調整する



#### 4. スリットを狭めて、分解能を高める

測定したい試料が映るように調整しながら、スリットを狭める



- ・ レーザーを使用している場合

→レーザー光も調節し、画面の中心に映るようにする

このとき、レーザーの光軸も調整

スリット幅が 0.04mm のとき、レーザーの強度が 8 割くらいになるのが最適

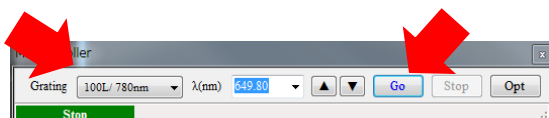
入射スリット幅を実験ノートに記入する（メモリの読み方は、2 を参照）

## 測定設定

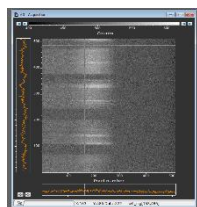
### 1. 分光器の回折格子を選択し、波長の中心を設定する

分光器の回折格子：100L/780nm…PL 1800L/500nm…Raman

波長の中心：測定する試料のピーク位置に合わせる



設定を終えたら [Go] を押す



←このような画面になる

ただ、この場合、横軸の数値が誤っている

### 2. 横軸の設定



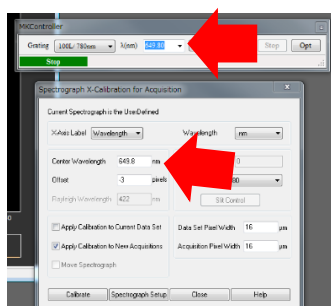
を押し、連続撮影を中止し、モニターを消す

[Andor SOLIS]-[File]-[Configuration file]-[Load]-[選択した分光器-中心波長のファイル] をロードする

・ [選択した分光器-中心波長のファイル]がない場合

1. [Andor SOLIS]-[File]-[Configuration file]-[Load]-[選択した分光器のファイル] をロードする

2. [Andor SOLIS]-[Calibrate]-[X- Calibrate by Spectrograph]で Center Wavelength (中心波長) を変え、[Calibrate]を押す



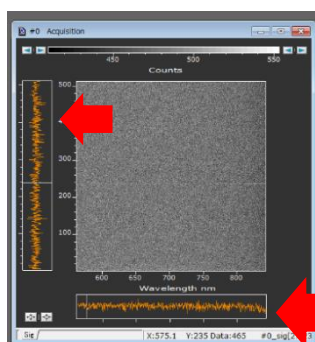
3. [Andor SOLIS]-[File]-[Configuration file]-[save]で[選択した分光器-中心波長のファイル]と名前を付けて保存

### 3. 測定時の露光時間（照射時間）を調整する

白色光源のスイッチを切る



で連続測定を開始し、結果をモニターする



PL or Raman のグラフ

上図の場合、見えるはずのピークがない→露光時間が短い

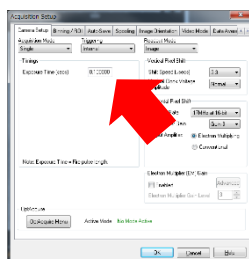
サチっている場合→露光時間が長い



で中止し、

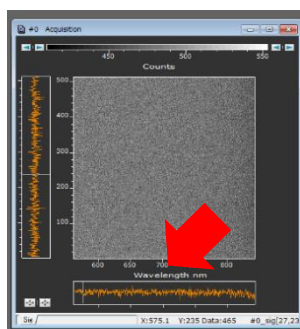


で露光時間を決める

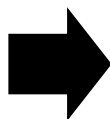
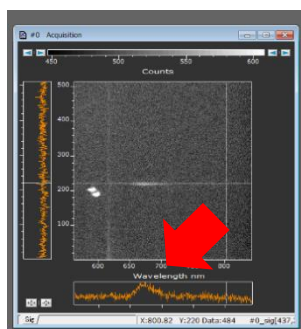



で連続測定を開始し、結果をモニターする

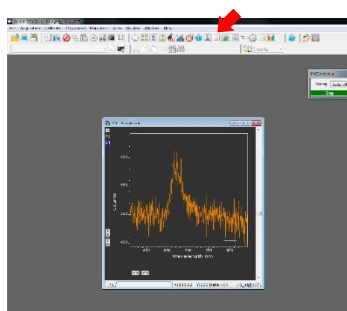
露光時間 0.1sec




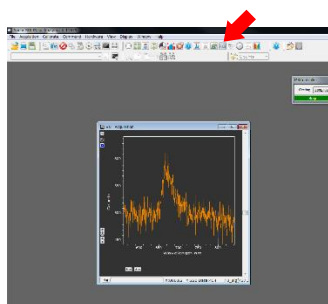
露光時間 10sec



この画面で見えにくい場合  を押し、下のグラフのみを表示されることもできる

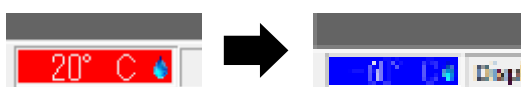
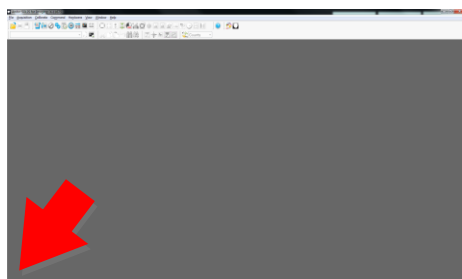


元の画面に戻す場合は、 を押す



## 測定方法

### 方法1 一度だけ測定を行う



※温度表示が青色の表示になるまで測定禁止



で測定



になったら、測定終了

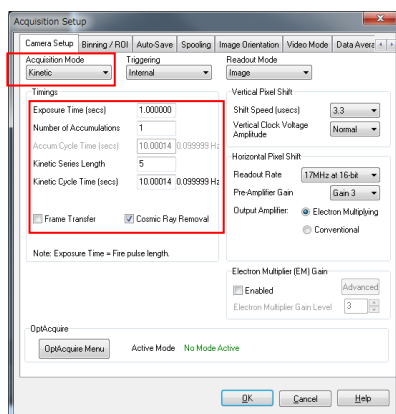
### 方法2 数秒間ごとに何度も測定を行う



で中止し、



で設定を変える



[Acquisition Mode]を[Kinetic]に変える

[Exposure Time]: 露光時間 (照射時間)

[Number of Accumulations]: 積算 (基本は1)

[Kinetic Series Length]: 測定回数

[Kinetic Cycle Time]: 測定間隔

[Comic Ray Removal]: 宇宙線の排除



で測定



になったら、測定終了

## データの保存方法

### 1. データを保存する

[Andor SOLIS]-[File]-[Save As]を押して測定したデータを

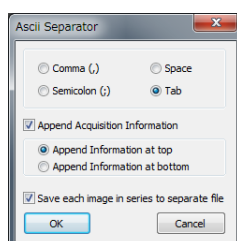
[マイドキュメント]にある自分のファイルを選択して保存する

### 2. データをエクスポートする

#### 方法 1 一つデータをエクスポート

[Andor SOLIS]-[File]-[Export As]を押して、[Separator]で Tab にし

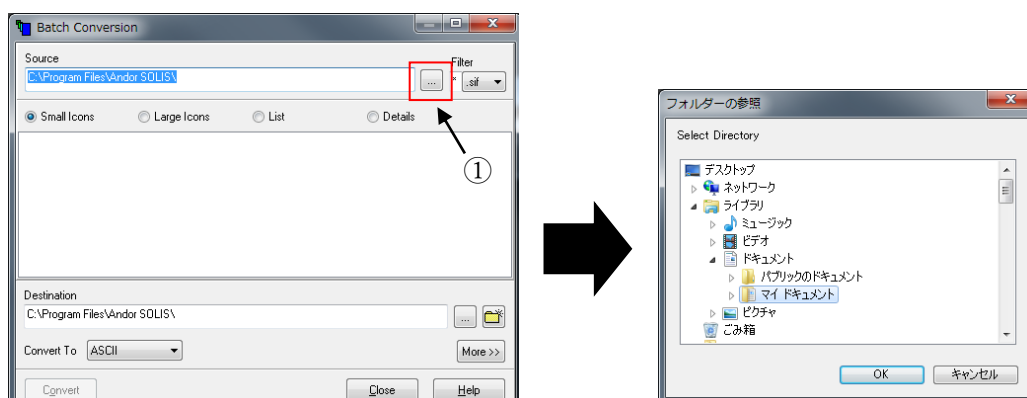
名前を付けて保存



#### 方法 2 データをまとめてエクスポートする

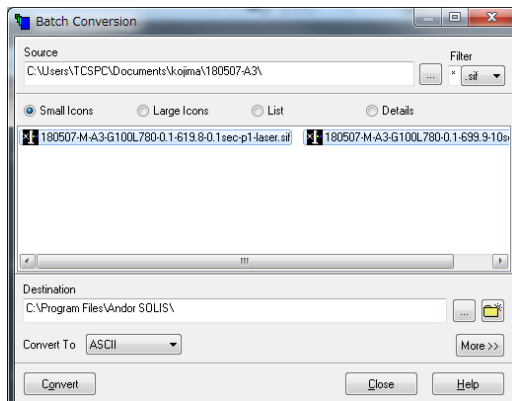
[Andor SOLIS]-[File]-[Batch Conversion]を選択

1 の参照から変換したいファイルを選択



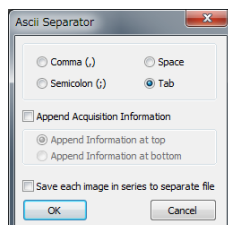
変換したいファイルを[Shift]キーを押しながら最初のデータと最後のデータ選択

もしくは、[Ctrl]キーを押しながら、変換したいファイルを個別で選択



2 の参照から変換先のファイルを選択

[Convert] を押し、[Separator] で Tab にし、名前を付けて保存



ファイル名

[日付-試料名-回折格子-スリット幅-中心波長-露光時間-p1]

終了方法

白色光源・レーザーを消す

UV 照射した場合はフィルターを 5 に戻す

データを USB に移行後、立ち上げたソフトを消す

※分光器・CCD 検出器・PC の電源は落とさないこと



## 励起子発光寿命計算用コード (VBA)

Option Explicit

'↓ 初期設定、結果を表示させるプログラム

Sub prog1()

Dim n As Double

Dim t As Double, t0 As Double, tmax As Double, dt As Double

Dim u As Double, umax As Double, du As Double

Dim tau1 As Double, tau2 As Double

Dim i As Integer, imax As Integer

Dim k As Double

'↑ これらの記号をプログラムに使用することを宣言

'以下、初期設定

tau1 =           '寿命 tau1 を入力

tau2 =           '寿命 tau2 を入力

t0 =           't の最小を値入力

tmax =           't の最大値を入力

dt =           '測定時間の間隔 dt を入力

i = 2           'IRF 列の最初の行数を入力

imax =           'IRF 列の最後の行数を入力

'以下、計算の範囲と計算結果の表示の設定

t = t0                           't は最初、t0 の値から計算を始める

While i <= imax                   'i が imax の値になるまで、以下のプログラムを続ける

n = 0                           'n は最初、0 から計算を始める

decay n, t, t0, tau1, tau2, dt   '本計算でを使用した記号

With Sheet1

.Cells(i, 5) = n                   'i 行、5 列目に計算結果を表示する

End With

i = i + 1                      'i の間隔は 1  
t = t + dt                    't の間隔は dt

Wend                            '以上のことを、i が imax になるまで行う

End Sub

-----  
'↓  $n(t) = \int \text{IRF}(u) * f(t-u) du$  をもとめるプログラム

Sub decay(n As Double, t As Double, t0 As Double, tau1 As Double, tau2 As Double, dt As Double)

Dim u As Double, du As Double

Dim f1 As Double

Dim f2 As Double

Dim f3 As Double

Dim j As Double, jmax As Double

Dim c As Double

'↑これらの記号をプログラムに使用することを宣言

'以下、初期設定

c =                            'tau1,tau2 の重さを入力

du = dt                      'du は最初、dt の値から計算を始める

u = t0                        'u は最初、t0 の値から計算を始める

j = 2                         'j は最初、2 の値から計算を始める

jmax =                        'IRF 列の最後の行数を入力

'以下、計算式

While j <= jmax                      'j が jmax の値になるまで、以下のプログラムを続ける

If u <= t Then                        'u が t 以下のとき、以下のプログラムを続ける

With Sheet1

$f1 = t - u$

'f1 は、t-u

$f2 = c * \text{Exp}(-f1 / \text{tau1}) + (1 - c) * \text{Exp}(-f1 / \text{tau2})$

'f(t-u)の計算式

$f3 = .\text{Cells}(j, 2) * f2 * du$

'IRF(u)\*f(t-u)du の計算式

End With

$n = n + f3$

'  $\int \text{IRF}(u) * f(t-u) du$  の計算式

End If

'u が t 以下のとき、以上のプログラムを続ける

$u = u + du$

'u の間隔は du

$j = j + 1$

'j の間隔は dj

Wend

'以上のことを、j が jmax になるまで行う

End Sub

励起子拡散において、拡散係数と定常状態になるまでの時間を調べるコード（VBA）

Option Explicit

' $dn/dt = d \cdot \nabla^2 n - n/\tau + IRF$

Sub prog1()

Dim n As Double

Dim d As Double

Dim tau As Double

Dim dt As Double

Dim count As Double, countmax As Double

Dim t As Double, tmax As Double

Dim nmax As Double

Dim i As Double, imax As Double

Dim j As Double

d = '拡散定数を入力してください 単位:  $\text{nm}^2/\text{ns}$

dt = '  $\tau$  より十分に小さい dt を入力してください

tau = '寿命  $\tau$  を入力してください

countmax = '最後のセルの一つ前のセル数を入力してください  
さい

j = 27 'x=0 となるセルを入力してください

'↓ n(i)を IRF にセット 初期条件を決めるプログラム

count = 3

While count <= countmax

With Sheet1

.Cells(2, 3) = 0

.Cells(count, 3) = .Cells(count, 2)

.Cells(countmax + 1, 3) = 0

End With

count = count + 1

Wend

'↓ i=0 から imax まで回すプログラム

i = 0

imax = 50000

'何回廻すかを入力してく

ださい

For i = 0 To imax

'↓ n(i+1)を n(i)より求めるプログラム

count = 3

While count <= countmax

Euler d, tau, n, dt, count, countmax, j

With Sheet1

.Cells(count, 4) = n

End With

count = count + 1

Wend

'↓ 次の n(i+1)を計算するため、一度全ての n(i+1)を n(i)に入れるプログラム

count = 3

While count <= countmax

With Sheet1

.Cells(count, 3) = .Cells(count, 4)

End With

count = count + 1

Wend

If i = 10000 Then

'Fit1 の i を入力 (t=i\*dt)

count = 3

While count <= countmax

With Sheet1

.Cells(count, 6) = .Cells(count, 3)

.Cells(count, 7) = 0

.Cells(1, 6) = (i - 1) \* dt

End With

count = count + 1

Wend

ElseIf i = 20000 Then

'Fit2 の i を入力

count = 3

While count <= countmax

With Sheet1

.Cells(count, 8) = .Cells(count, 3)

.Cells(count, 9) = 0

.Cells(1, 8) = (i - 1) \* dt

End With

count = count + 1

Wend

ElseIf i = 30000 Then

'Fit3 の i を入力

count = 3

While count <= countmax

With Sheet1

.Cells(count, 10) = .Cells(count, 3)

.Cells(count, 11) = 0

.Cells(1, 10) = (i - 1) \* dt

End With

count = count + 1

Wend

ElseIf i = 40000 Then

'Fit4 の i を入力

count = 3

While count <= countmax

With Sheet1

.Cells(count, 12) = .Cells(count, 3)

.Cells(count, 13) = 0

.Cells(1, 12) = (i - 1) \* dt

End With

count = count + 1

Wend

ElseIf i = 50000 Then

'Fit5 の i を入力

count = 3

While count <= countmax

With Sheet1

.Cells(count, 14) = .Cells(count, 3)

.Cells(count, 15) = 0

.Cells(1, 14) = (i - 1) \* dt

End With

count = count + 1

Wend

End If

i = i + 1

Next i

'↓規格化するプログラム

count = 2

While count <= countmax

With Sheet1

.Cells(count, 7) = .Cells(count, 6) / .Cells(j, 6)

.Cells(count, 9) = .Cells(count, 8) / .Cells(j, 8)

.Cells(count, 11) = .Cells(count, 10) / .Cells(j, 10)

.Cells(count, 13) = .Cells(count, 12) / .Cells(j, 12)

.Cells(count, 15) = .Cells(count, 14) / .Cells(j, 14)

End With

count = count + 1

Wend

End Sub

-----

'拡散方程式

Sub Euler(d As Double, tau As Double, n As Double, dt As Double, count As Double,  
countmax As Double, j As Double)

Dim f1 As Double

Dim f2 As Double

```

Dim f3 As Double
Dim f4 As Double
Dim f5 As Double
Dim f6 As Double
Dim f7 As Double
Dim f8 As Double
Dim f9 As Double
Dim du As Double

```

```

du = 160

```

```

With Sheet1

```

```

f1 = .Cells(count + 1, 3) - 2 * .Cells(count, 3) + .Cells(count - 1, 3)

```

```

f2 = du * du

```

```

f3 = f1 / f2 '二回微分

```

```

f4 = .Cells(count + 1, 3) - .Cells(count - 1, 3)

```

```

f5 = 2 * .Cells(count, 1) * du

```

```

End With

```

```

If count = j Then

```

```

f6 = 0

```

```

Else

```

```

f6 = f4 / f5          '一回微分

```

```

End If

```

```

With Sheet1

```

```

f7 = f3 + f6 '拡散項 nabura n

```

```

f8 = .Cells(count, 3) / tau ' 減衰項

```

```

f9 = d * f7 - f8 + .Cells(count, 2) ' 拡散-減衰+生成(IRF)

```

```

n = .Cells(count, 3) + f9 * dt

```

```

End With

```

```

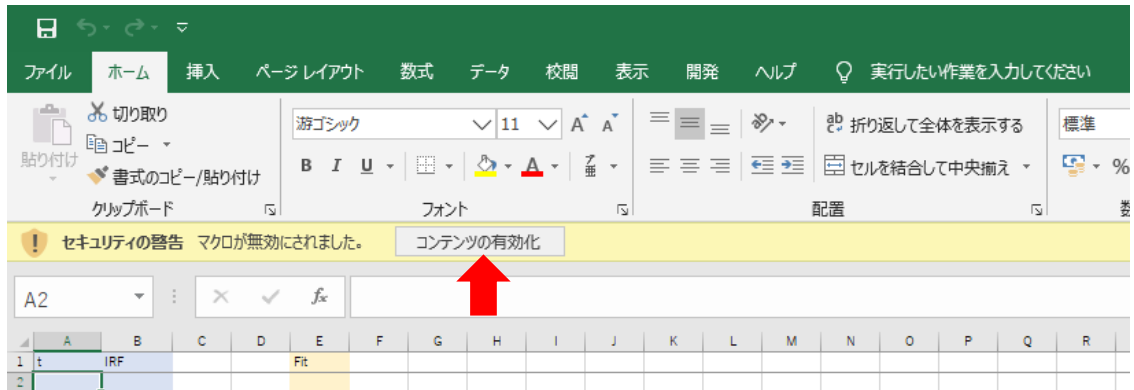
End Sub

```

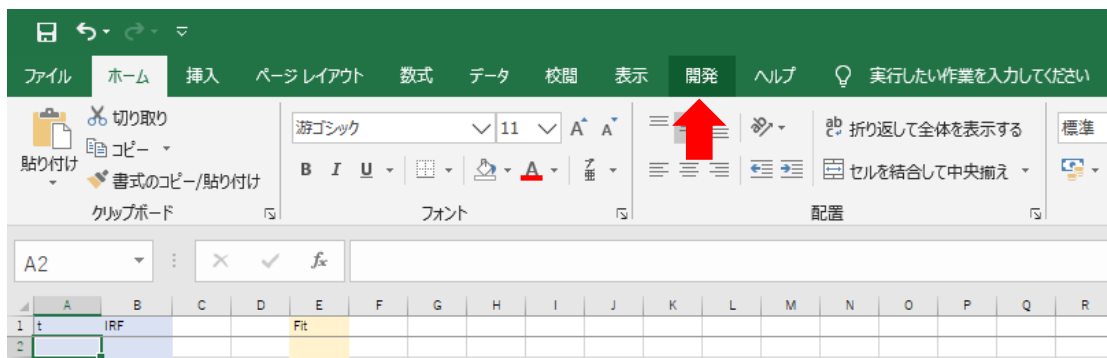


## 寿命計算シートの使い方

※マクロが無効にされた場合、「コンテンツの有効化」を押す  
(おさなければ、寿命計算は行えない)

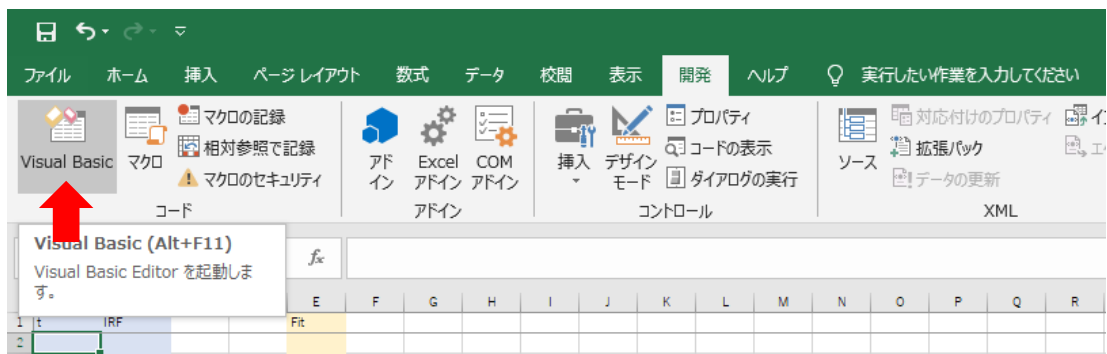


1. A 列に時間、B 列に IRF の値を入れる
2. 寿命計算シートを開き、開発を押す



※開発がない場合は、「excel 開発 表示方法」で検索すると、表示方法がでくる

3. Visual Basic を押す



#### 4. 初期設定として、t0,tmax,dt,imax,jmax の値を入れる

Microsoft Visual Basic for Applications - 寿命計算シート.xlsm - [Module1 (コード)]

ファイル(F) 編集(E) 表示(V) 挿入(I) 書式(O) デバッグ(D) 実行(R) ツール(T) アドイン(A) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)

64 行, 1 桁

プロジェクト - VBAProject

VBAProject (寿命計算)

- Microsoft Excel Object
  - Sheet1 (Fit)
  - Sheet2 (有効寿命計算)
  - ThisWorkbook
- フォーム
- 標準モジュール
  - Module1

プロパティ - Module1

Module1 Module

全体 項目別

(オブジェクト名) Module1

(General)

```
Option Explicit
'初期設定、結果を表示させるプログラム
Sub progl()
    Dim n As Double
    Dim t As Double, t0 As Double, tmax As Double, dt As Double
    Dim u As Double, umax As Double, du As Double
    Dim tau1 As Double, tau2 As Double
    Dim i As Integer, imax As Integer
    Dim k As Double
    'これらの記号をプログラムに使用することを宣言

    '以下、初期設定
    tau1 = 0.05 '寿命tau1を入力
    tau2 = 0.31 '寿命tau2を入力

    t0 = -0.20442 'tの最小値を入力
    tmax = 2.007 'tの最大値を入力
    dt = 0.0123 '測定時間の間隔dtを入力
    i = 2 'IRF列の最初の行数を入力
    imax = 2704 'IRF列の最後の行数を入力

    '以下、計算の範囲と計算結果の表示の設定
    t = t0 'tは最初、t0の値から計算を始める

    While i <= imax 'iがimaxの値になるまで、以下のプログラムを続ける

        n = 0
        decay n, t, t0, tau1, tau2, dt 'nは最初、0から計算を始める
        '本計算で使用した記号

        With Sheet1
            .Cells(i, 5) = n 'i行、5列目に計算結果を表示する
        End With

        i = i + 1 'iの間隔は1
        t = t + dt 'tの間隔はdt
    Wend '以上のことを、iがimaxになるまで行う

End Sub

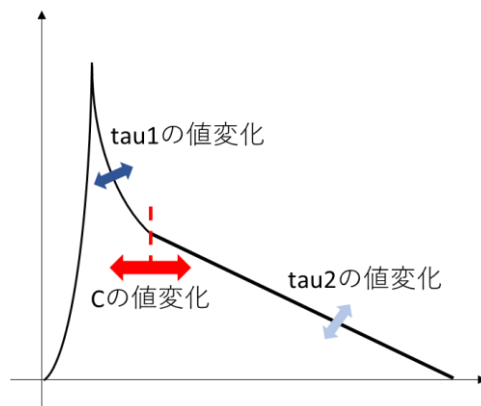
'↓n(t)=∫IRF(u)*f(t-u)duをもとめるプログラム
Sub decay(n As Double, t As Double, t0 As Double, tau1 As Double, tau2 As Double, dt As Double)
    Dim u As Double, du As Double
    Dim f1 As Double
    Dim f2 As Double
    Dim f3 As Double
    Dim j As Double, jmax As Double
    Dim c As Double
    'これらの記号をプログラムに使用することを宣言

    '以下、初期設定
    c = 0.98 'tau1,tau2の重さを入力

    du = dt 'duは最初、dtの値から計算を始める
    u = t0 'uは最初、t0の値から計算を始める
    j = 2 'jは最初、2の値から計算を始める
    jmax = 2704 'IRF列の最後の行数を入力
```

5. tau1,tau2,C の値を入れ、実行ボタンを押す

※以下の図にどの数値がグラフのどこに対応しているかを印す。



Microsoft Visual Basic for Applications - 寿命計算シート.xlsm - [Module1 (コード)]

実行ボタン

```
Option Explicit
'初期設定、結果を表示させるプログラム
Sub progl()

    Dim n As Double
    Dim t As Double, t0 As Double, tmax As Double, dt As Double
    Dim u As Double, umax As Double, du As Double
    Dim tau1 As Double, tau2 As Double
    Dim i As Integer, imax As Integer
    Dim k As Double
    'これらの記号をプログラムに使用することを宣言

    '以下、初期設定
    tau1 = 0.05 '寿命tau1を入力
    tau2 = 0.31 '寿命tau2を入力

    t0 = -0.20442 'tの最小値を入力
    tmax = 2.007 'tの最大値を入力
    dt = 0.0123 '測定時間の間隔dtを入力
    i = 2 'IRF列の最初の行数を入力
    imax = 2704 'IRF列の最後の行数を入力

    '以下、計算の範囲と計算結果の表示の設定
    t = t0 'tは最初、t0の値から計算を始める
    While i <= imax 'iがimaxの値になるまで、以下のプログラムを続ける
        n = 0
        decay n, t, t0, tau1, tau2, dt 'nは最初、0から計算を始める
                                         '本計算で使用した記号
        With Sheet1
            .Cells(i, 5) = n 'i行、5列目に計算結果を表示する
        End With
        i = i + 1 'iの間隔は1
        t = t + dt 'tの間隔はdt
    Wend '以上のことを、iがimaxになるまで行う
End Sub

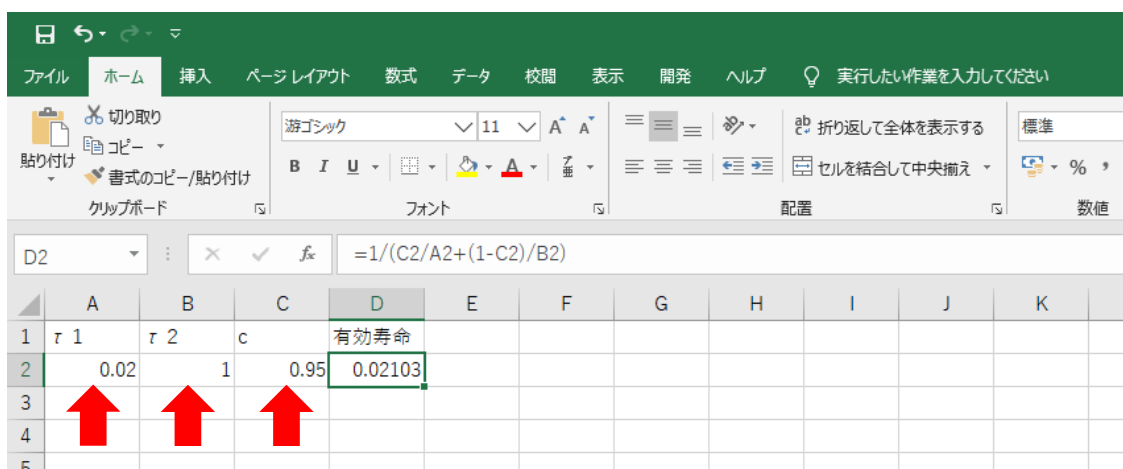
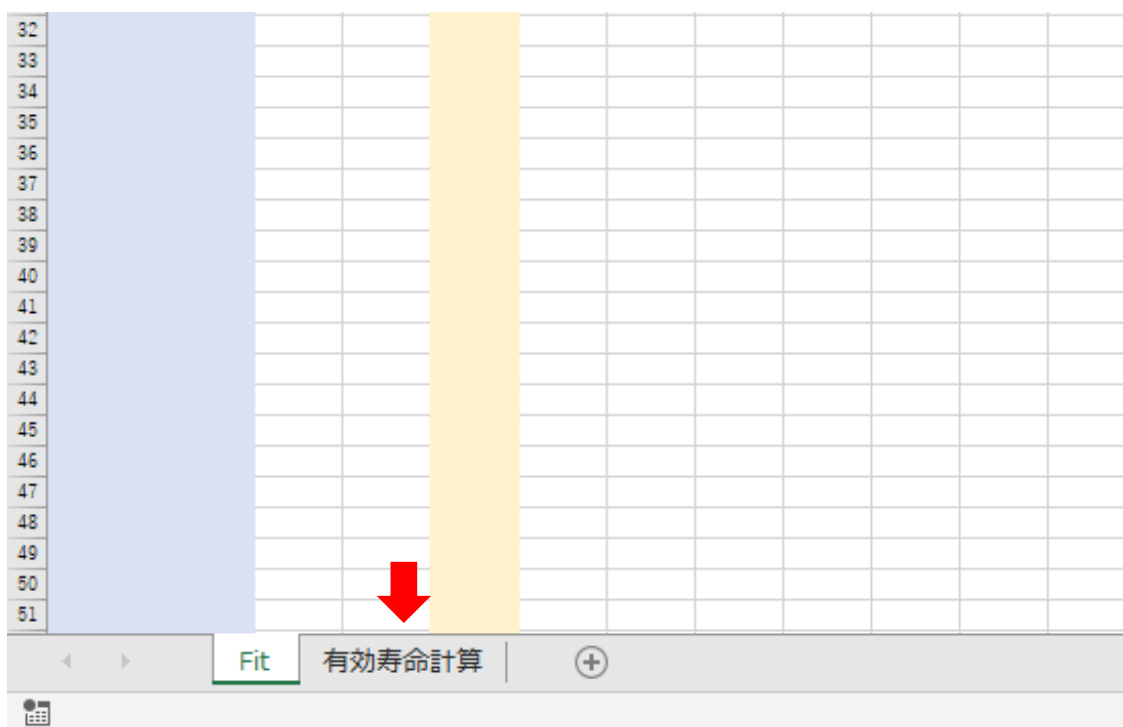
'↓n(t)=∫IRF(u)*f(t-u)duをもとめるプログラム
Sub decay(n As Double, t As Double, t0 As Double, tau1 As Double, tau2 As Double, dt As Double)
    Dim u As Double, du As Double
    Dim f1 As Double
    Dim f2 As Double
    Dim f3 As Double
    Dim j As Double, jmax As Double
    Dim c As Double
    'これらの記号をプログラムに使用することを宣言

    '以下、初期設定
    c = 0.98 'tau1,tau2の重さを入力

    du = dt 'duは最初、dtの値から計算を始める
    u = t0 'uは最初、t0の値から計算を始める
    j = 2 'jは最初、2の値から計算を始める
    jmax = 2704 'IRF列の最後の行数を入力
```

6. Excel の E 列に結果が表示される

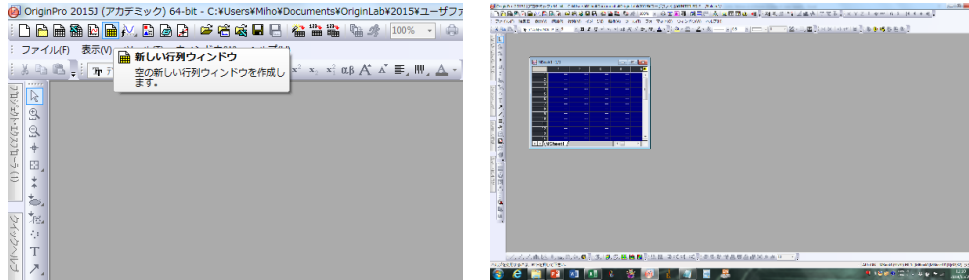
7. 「有効寿命計算」のシートを開き、tau1,tau2,C の値を入れると、有効寿命が求まる



## Origin の使い方

### ・励起子拡散プロファイルの作り方

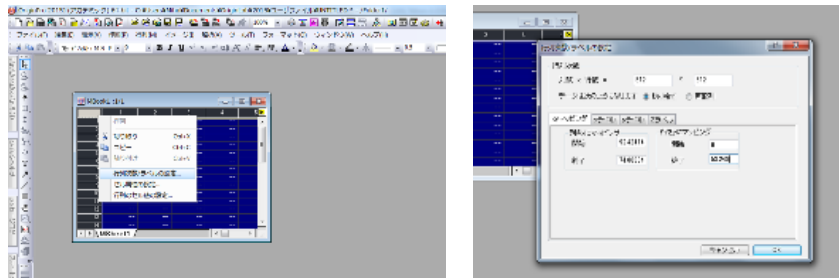
新しい行列ウィンドウを開く



行列ウィンドウの左上を右クリック

[行列次数/ラベルの設定...]をクリック

列数×行数を 512×512 とし、x 軸の開始と終了を波長の最小値、最大値とする  
y 軸の開始と終了を 0 と 53.248 (512pixel\*13 μm/125)とする



波長の最大値・最小値は、実験データの ACS ファイルに記載されている

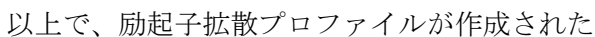
							501	668.0515	492	485	481	463	461
							502	668.5981	477	492	491	500	477
							503	669.1448	473	487	478	480	444
							504	669.6915	493	497	475	500	460
							505	670.2381	477	490	509	498	471
							506	670.7847	506	471	468	481	444
							507	671.3312	507	485	460	474	511
							508	671.8778	484	479	493	487	491
							509	672.4244	485	465	467	456	461
							510	672.9709	499	515	487	451	491
							511	673.5174	480	449	472	484	461
							512	674.0638	483	452	488	480	461
							513						
							514						
							515						
							516						
							517						

	A	B	C	D	E	F
1	392.4247	478	500	504	502	509
2	392.9804	464	478	505	511	528
3	393.536	494	491	527	509	464
4	394.0916	470	500	493	501	506
5	394.6472	504	500	477	479	501
6	395.2027	494	517	465	480	501

波長が表示されている A 列を削除し、Ctrl+A ですべて選択、コピーする

新しい Sheet に行と列を入れ替えて貼り付けをする

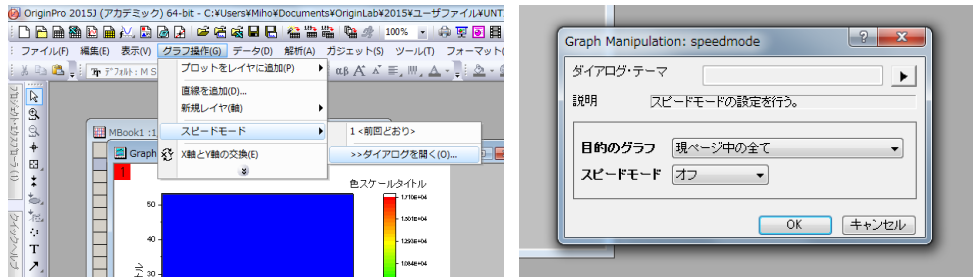
それらを Ctrl+A ですべて選択、コピーし、Origin の行列ウィンドウに貼り付ける



## ・プロファイルの色の編集

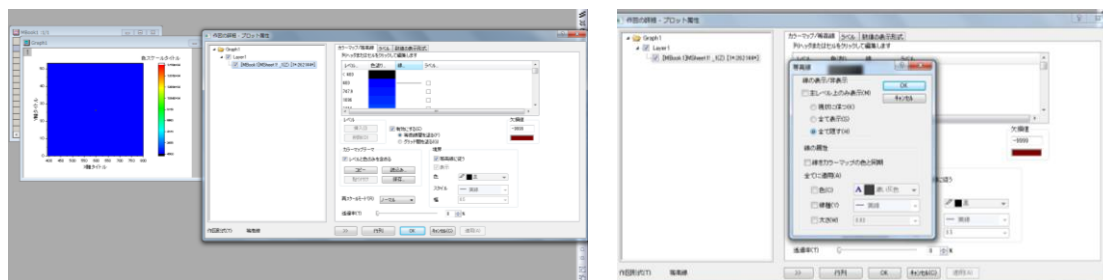
[グラフ操作]→[スピードモード]→[ダイアログを開く]をクリック

スピードモードを[オフ]にする

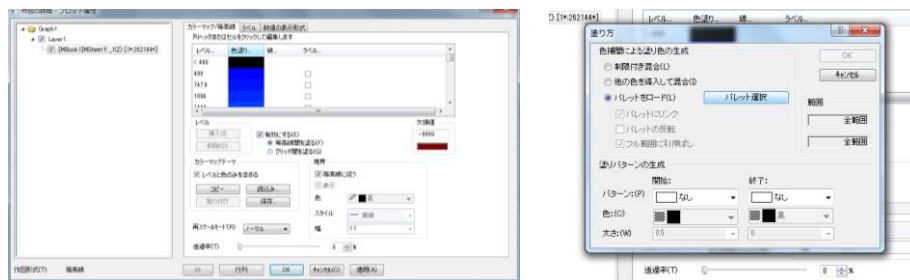


グラフ内をダブルクリックし、[線]をクリック

線の表示/非表示を[すべて隠す]にする

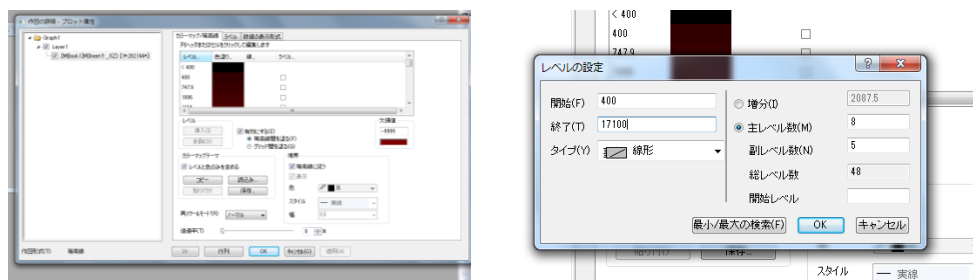


[色塗り]→[パレットをロード]→[パレット選択]をクリックし、任意のパレットを選択

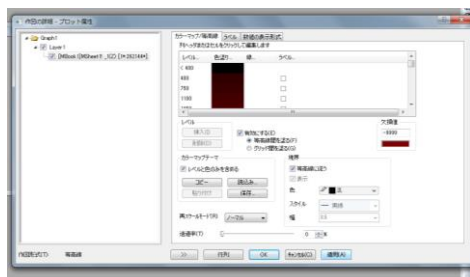


[レベル]をクリックする

[終了]を小さくすると発酵が強くなり、[開始]を大きくすると周囲が暗くなる



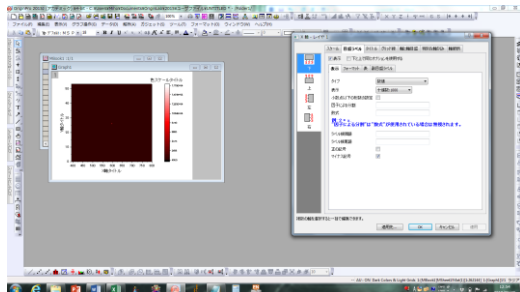
[適用]をクリックすると、プレビューされる



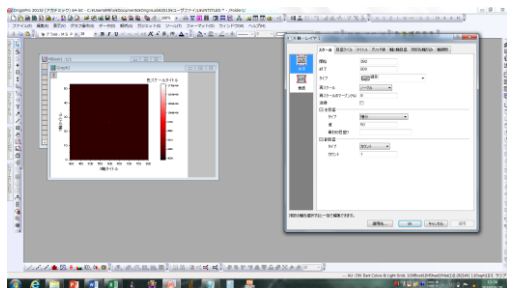


## ・プロファイルの x 軸・y 軸の編集

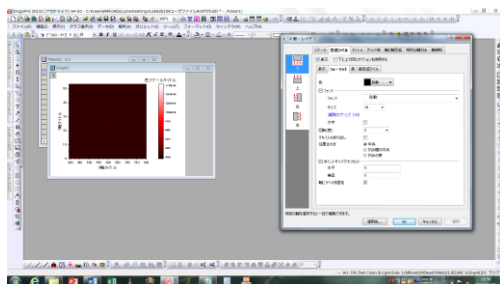
x 軸の数値をダブルクリックすることで x 軸の編集が可能となる



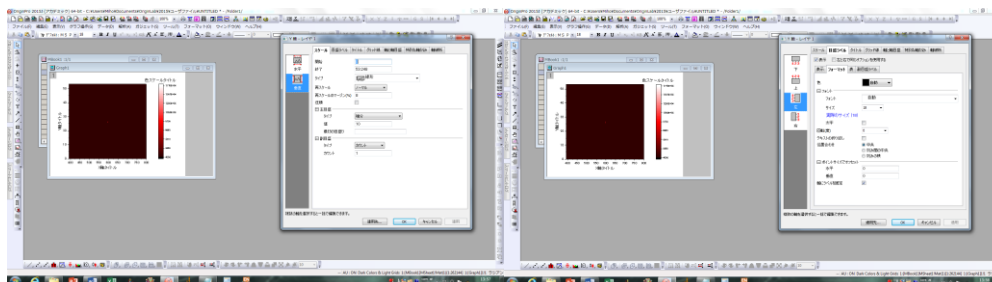
[スケール]で表示される最小値、最大値の設定やメモリの間隔を調整できる



[目盛りラベル]→[フォーマット]でフォントの種類や大きさを変更できる

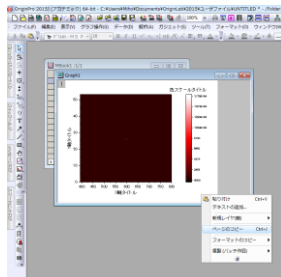


Y 軸は[垂直]や左を選ぶことで変更できる

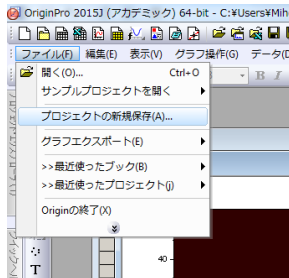


## ・保存方法

グラフの白色の部分をクリックし、[ページのコピー]をクリック  
任意の場所にグラフを貼り付けることができる



[プロジェクトの新規保存]で保存することで、行列ウィンドウとグラフを保存できる

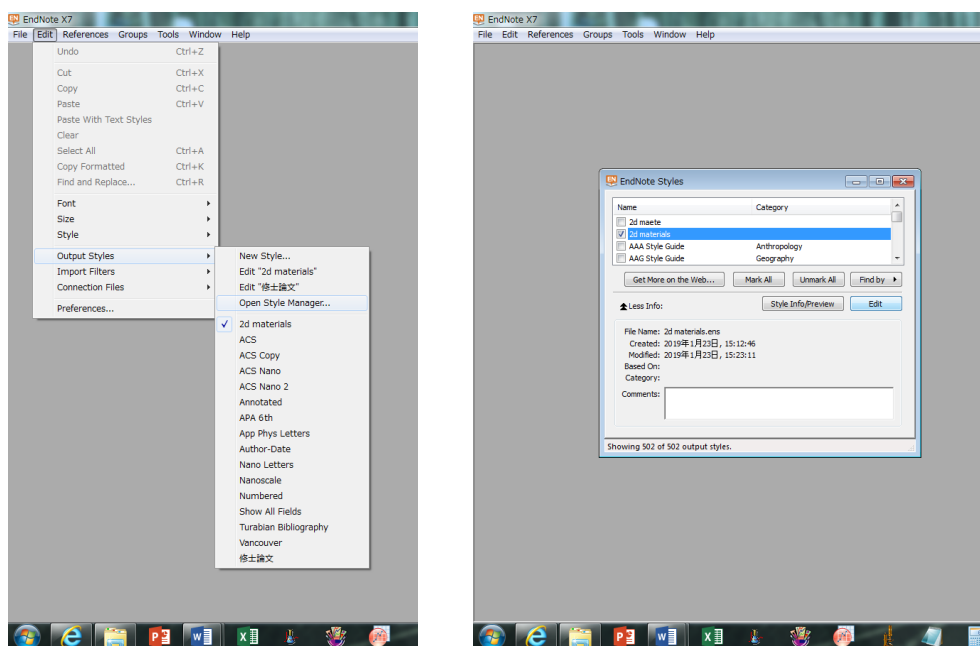


以後、同じ x 軸、y 軸の設定でグラフを作成したい場合、新たなデータを行列ウィンドウに  
貼り付けることで、グラフの作成ができる

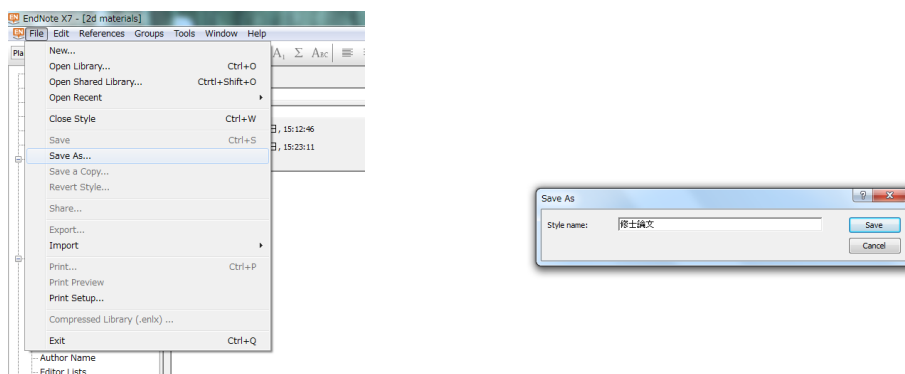
## EndNote のテンプレートの変更方法

修士論文などで EndNote を使用する際、テンプレートの変更方法を記載する。  
(論文を雑誌に寄稿する場合は、雑誌の HP からテンプレートを DL すること)

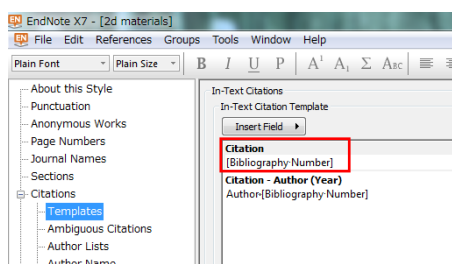
1. [Edit]-[Open Style Manager...]で最も自分が使いたいテンプレートに近いものを選び、[Edit]を押す



2. [File]-[Save as]で名前をつけて保存する



3. [Citations]-[Templates]を開き、Citation の欄に、本文に挿入する参考文献の表示方法を入れる。

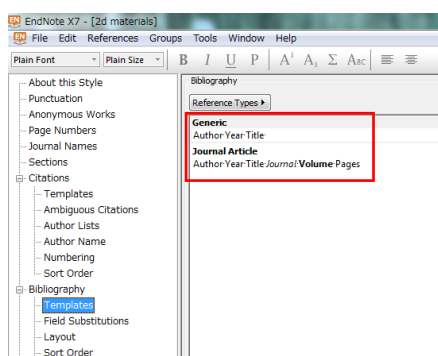


1 → 序論

1.1 → 励起子

反射、吸収、発光のスペクトルなどの半導体の光物性は、励起子の光学応答に大きく影響を受ける[1]。そのため、励起子は長年にわたり研究が行われており、現在も活発に研究が行われている[2,3]。励起子は、伝導帯の電子と価電子帯のホールがクーロン相互作用によって水素原子のような束縛状態を持つ準粒子である（図 1.1 a）。エネルギーを与えるこ

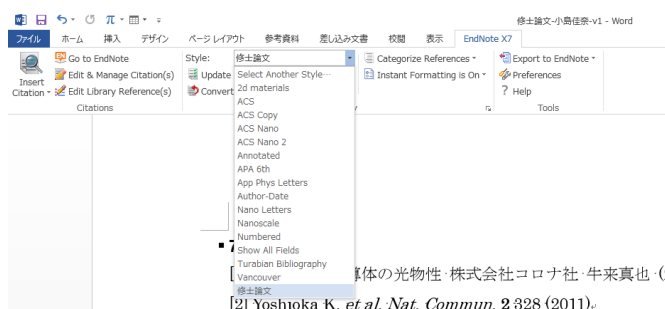
4. [Bibliography]-[Templates]を開き、Generic の欄に、参考文献の項目における本の表示方法、Journal Article の欄に、参考文献の項目における論文の表示方法を入れる。



• 7 → 参考文献

- [1] 中山正昭・半導体の光物性 株式会社コロナ社・牛来真也・2013
- [2] Yoshioka K, Chae E and Kuwata-Gonokami M 2011 *Nat. Commun.* 2 328
- [3] Onga M, Zhang Y, Ideue T and Iwasa Y 2017 *Nat. Mater.* 16 1193
- [4] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, Li L-J, Loh K P and Zhang H 2013 *Nat. Chem.* 5 263
- [5] Mak K F and Shan J 2016 *Nat. Photonics* 10 216

5. 保存し、Word の[EndNote X7]-[Style]から自身が作った Style を選択すると反映される



6. 反映されない場合は、Update Citations and Bibliography を押す

